



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة ذي قار

كلية العلوم

تحضير وتشخيص بعض قواعد شف المشتقة من
الترفنديهايد ومعقداتها ثنائية النواة مع بعض
العناصر الانتقالية واللانتينيدات

رسالة مقدمة إلى

مجلس كلية العلوم – جامعة ذي قار

وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير علوم
في الكيمياء

بوساطة الطالب

قاسم كاظم سوادي الجياشي

بكالوريوس علوم الكيمياء

2001

بإشراف

أ. حيدر عباس مهدي

2017 م

1438 هـ

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اقْرَأْ بِاسْمِ رَبِّكَ الَّذِي خَلَقَ (1)

خَلَقَ الْإِنْسَانَ مِنْ عَلَقٍ (2) اقْرَأْ وَرَبُّكَ الْأَكْرَمُ (3)

الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ (4) عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَمْ (5)

صدق الله العلي العظيم

سورة العلق الآيات (1-5)



Ref:

Date:

العدد : ١١/٣ / ٥٨٠٢
التاريخ: ٢٠١٧

الى / رئاسة قسم الكيمياء

م / استلال الكتروني

تحية طيبة...

اشارة الى طلبكم الصادر بتاريخ (2017/11/29) نحيل اليكم تقرير الاستلال لرسالة طالب الماجستير (قاسم كاظم سوادى) قبل المقوم العلمي، الموسومة بـ :
Preparation Identification Spectroscopic Study of
New Some SchiffBase Derivative from Terephthaldehyde
And Theirs Binuclear Complexes With Some
Metals and Lanthanides. Transition

والذي بلغت نسبته (2%) فقط.

مقر الدراسات العليا

د. محمد صالح

٢٠١٧-١٢-٢٠

أ.م.د. هيثم عبد الأمير مينا
معاون العميد للشؤون العلمية
والدراسات العليا

المرفقات
تقرير ورقي
قرص CD

نسخة منه الى //

- مكتب السيد العميد المحترم / للتفضل بالاطلاع مع التقدير.
- مكتب السيد معاون العميد العلمي المحترم / للتفضل بالاطلاع مع التقدير.
- ملف الاستلال
- المصادرة.

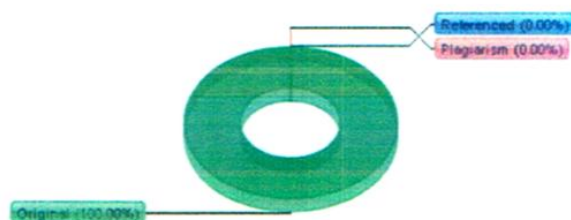
Plagiarism Detector v. 1041 - Originality Report:

Analyzed document: 12/5/2017 1:47:55 PM

"العنوان", Preparation, .Identifecation, .Spectroscopic. Study. ofNew. Some. SchiffBase. Derivative. from. Terephthaldehyde. docx"

Licensed to: halder al-mahmood_License2

Relation chart:



Distribution graph:



Comparison Preset: Word-to-Word. Detected language: English

Top sources of plagiarism:

Processed resources details:

0 - Ok / 0 - Failed

Important notes:

Wikipedia:	Google Books:	Ghostwriting services:	Anti-cheating:
[not detected]	[not detected]	[not detected]	[not detected]

Excluded Urls:

Included Urls:

Detailed document analysis:

Prepare
tion, .Identifecation, .Spectroscopic. Study. ofNew. Some. SchiffBase. Derivative. from. Terephthaldehyde. and
Theirs .Binuclear. Complexes. With Some. Metals
and. Lanthanides. Transition. /w:t
تحضير وتشخيص. ودراسة طيفية لقواعد Schiff جديدة
/w مشتقة من. الترفثالديهايد ومعدناتها. ثنائية النواة
مع بعض. العناصر الانتقالية. واللانثانيدات.



استنماره مراجعة الجانب الاحصائي
في الرسائل والاطاريح الجامعية



عنوان الرسالة أو الأطروحة: تحضير وتنشيط ذهن ودراسة طبيعة لقواعد
بشف جديدة مشتقة من المنطق الصوري ومقارنتها ثنائياً لنموذج
مع بعض العناصر المنطقية والارثية

أني الطالب: م. اسم كاظم مسوديس أتعهد بتولي وتنظيم الدراسة الاحصائية بنفسى من دون
المساعدة بكتابة الجانب الاحصائي من قبل أساتذة.

التوقيع: م. اسم كاظم مسوديس

التاريخ: ٢٠١٣/١٢/١٧

ملاحظة: أعدت هذه الاستمارة استنادا الى كتاب وزارة التعليم العالي والبحث العلمي / جهاز الاشراف والتقويم العلمي ذي العدد ج ع/2043 الصادر بتاريخ 2014/11/10 والمبلغ اليها عبر كتاب رئاسة جامعة ذي قار- قسم الشؤون العلمية والدراسات العليا ذي العدد 7/ 54/ 14447 الصادر بتاريخ 2014/11/19.

المقوم العلمي

أ.د. جليل رهيف عكال

جامعة بغداد / كلية التربية للبنات / قسم الكيمياء

طبقا الى الأمر الإداري ذي الرقم (30 س / 325) بتاريخ (2017/12/21)
والصادر من كلية العلوم / جامعة ذي قار

المقوم اللغوي

أ.م.د. حامد علي غيلان

جامعة ذي قار / كلية الآداب

طبقا الى الأمر الإداري ذي الرقم (30 س / 258) بتاريخ (2017/10/15)
والصادر من كلية العلوم / جامعة ذي قار

إقرار الأستاذ المشرف

أقر بأن اعداد هذه الرسالة قد جرى تحت اشرافنا في قسم الكيمياء / كلية العلوم / جامعة ذي قار
كجزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء .

التوقيع : 

اسم المشرف : أ. حيدر عباس مهدي

التاريخ : ١٨ / ٩ / ٢٠١٧

توصية رئيس قسم الكيمياء

إشارة الى توصية الأستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي
فيها .

التوقيع :

الاسم : أ.م.د. إبراهيم عبود فليفل

التاريخ :

٩ / ١٩

اهـداء

الى باب الله الذي منه يؤتى الى وجه الله الذي يتوجه اليه الأولياء

الى السبج المتصل بين الأرض والسماء

الى صاحب يوم الفتح وناشر راية الهدى

الى من تتطلع عيون العالمين لرؤيته وتعتصر النفوس شوقا للقاءه

سيدي ومولاي صاحب العصر والزمان الحجة بن الحسن بحل الله فرجه الشريف

الى الأبطال المرابطين في ساحات الجهاد

من نتنعم اليوم بفضل تضحياتهم السامية ونخط دروب العلم بدماء شهدائهم الزاكية

رجال قواتنا المسلحة والحشد الشعبي المقدس

الى منبع الوفاء وينبع العطاء والدي الكريمة

الى رفيقة دربي وزهرة حديقتي زوجتي العزيزة

الى ابتسامتي وأملتي وعيني التي ابصر بها شعاع الحياة أولادي

أهدي ثمرة جهدي المتواضع

قاسم

شكر وعرفان

إلهي كيف لي بتحصيل الشكر وشكري إياك يفتقر الى شكر ، فكلما قلت لك الحمد وجب علي لذلك أن أقول لك الحمد . الحمد لله الذي جعل الحمد مفتاحا لذكره وخلق الأشياء ناطقة بحمده وشكره والصلاة والسلام على نبيه محمد المشتق أسمه من إسمه المحمود وعلى آله الطاهرين أولي المكارم والجلود .

لايسعني وأنا أختتم كلماتي الأخيرة من كتابة رسالتي هذه المتواضعة إلا أن اتوجه بجزيل الشكر والعرفان الى أستاذي الفاضل الأستاذ حيدر عباس مهدي لما أولاه من رعاية طيلة فترة البحث وما أبداه من جهود كبيرة وتوجيهات سديدة لي فحفظه الله نبراسا ومشعلا يضيئ درب العلم والمعرفة .

كما يطيب لي أن أتقدم بشكري الخالص الى السيد عميد كلية العلوم المحترم أ.د محمد عجة جبر ومعاون العميد للشؤون الإدارية أ.م.د (حسين برغوث) ومعاون العميد للشؤون العلمية أ.م.د هيثم عبد الأمير ميناو والى رئيس قسم الكيمياء أ.م.د ابراهيم عبود فليف لتقديمهم كافة التسهيلات المتعلقة بالبحث .

ومن دواعي جميل العرفان أتقدم بخالص شكري وعظيم الأمتنان الى جميع أساتذتي في قسم الكيمياء لاسيما أ.د محمود شاكر مكطوف و أ.د محسن عريبي الدخيلي لما قدموا لي من مساعدة خلال فترة البحث .

وأنتقدم بشكري الموصول بالتقدير الى الدكتورة عذراء والأستاذ سعد شهد والأستاذ عباس محسن ومسؤول المخزن الكيميائي م. الباحث محمد اسماعيل والست رشا وجميع زملائي طلبة الدراسات العليا .

كما يسرني أن اتقدم بالشكر والتقدير الى القلب الذي غمرني بالمحبة والعطف والحنان والدتي العزيزة التي أجزم لولا دعاؤها وتضرعها الى الله بالتوفيق لي لما بلغت ما وفقت اليه .

الخلاصة

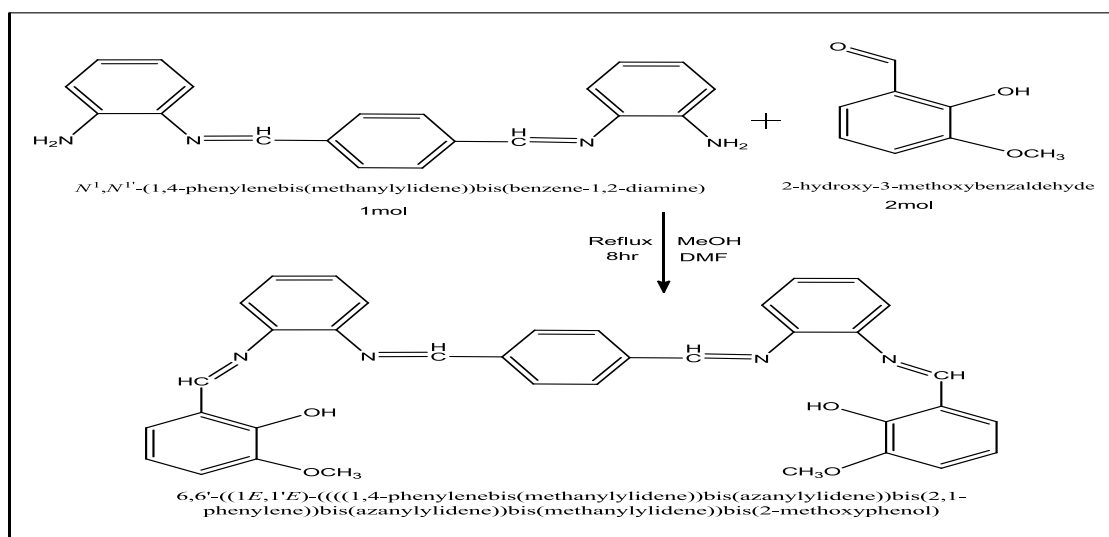
تضمنت الدراسة تحضير وتشخيص ثلاثة قواعد شف ومعقداتها ثنائية النواة ، تم تحضير الليكاندات من خلال تفاعل الترفنلديهايد مع (الأورثوفنلين ثنائي الأمين و1-8- ثنائي امينو نفتالين) ثم تفاعل المركبات الناتجة مع (الأورثو فاينلين و2- هيدروكسي نفتالديهايد) ليعطي الليكاندات الآتية :

$L_1 = 6,6'-((1E,1'E)-((((1,4-Phenylenebis(methanylylidene)) bis(azanylylidene))bis(2,1-phenylene))bis(azanylylidene bis(methanylylidene) bis(2-methoxyphenol))$

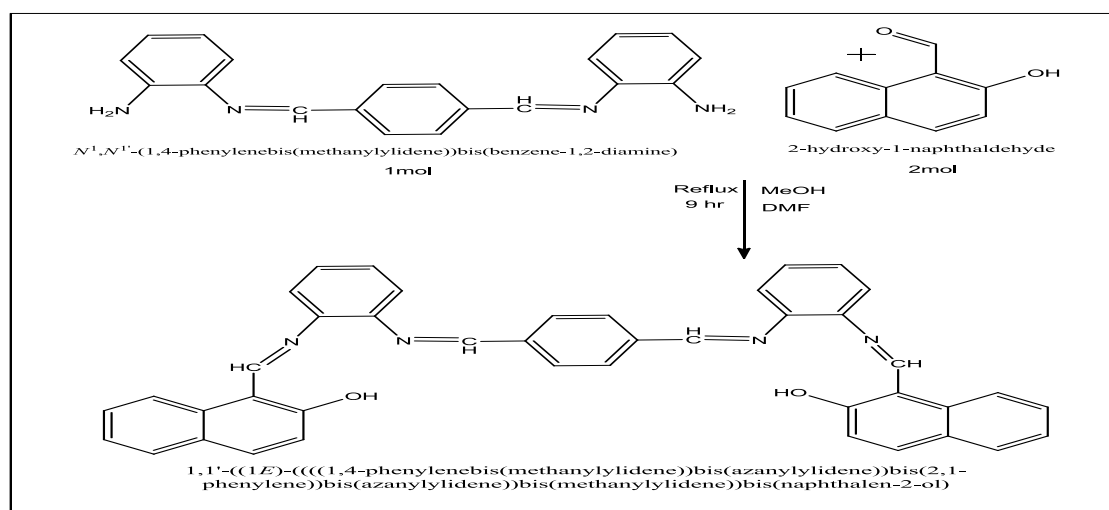
$L_2 = 1,1'-((1E)-((((1,4-phenylenebis(methanylylidene)) bis(azanylylidene))bis(2,1-phenylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene)bis(naphthalene-2-ol)$

$L_3 = 6,6'-((1E,1'E)-((((1,4-phenylenebis(methanylylidene)) bis(azanylylidene))bis(naphthalene-8,1-diyl))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene bis(2-methoxyphenol))$

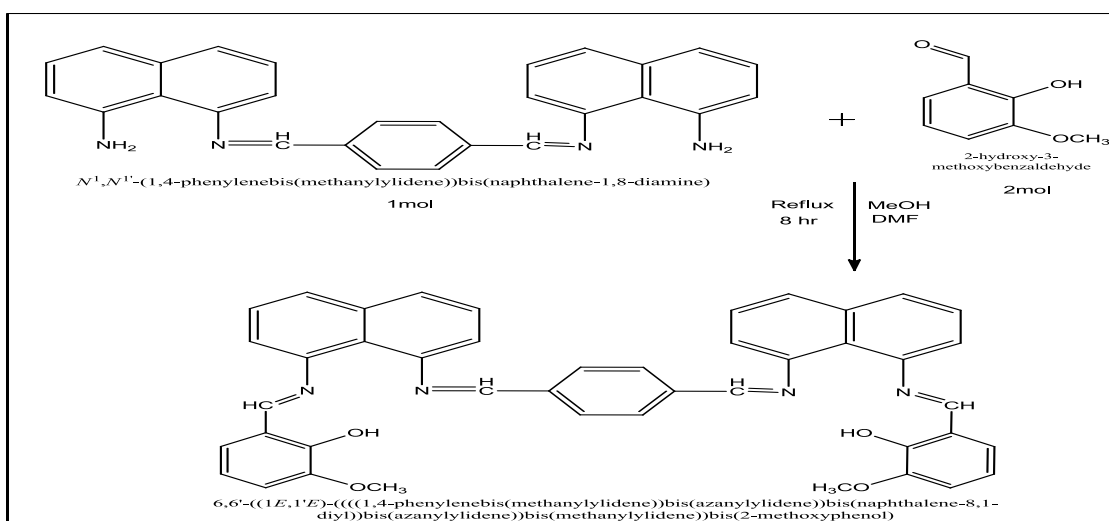
تم تحضير المعقدات ثنائية النواة من تفاعل الليكاندات المحضرة مع املاح كلوريدات العناصر الانتقالية واللانثينيدات ($CuCl_2.2H_2O$ و $NiCl_2.6H_2O$ و $SmCl_3.6H_2O$ و $CeCl_3.6H_2O$) لقد شخّصت الليكاندات ومعقداتها باستخدام تقنية التحليل الدقيق للعناصر C.H.N ومطيافية الأشعة تحت الحمراء I.R وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1H NMR$ ومطيافية الكتلة والحساسية المغناطيسية والتوصيلية المولارية ، والأشعة السينية X-Ray وطيف الأشعة فوق البنفسجية U.V ودرس تكافؤ المعقدات بطريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب) وكانت نسبة الارتباط بين الأيون الفلزي والليكاند (1:2) . ومن نتائج التشخيص تم تعيين الشكل الفراغي للمعقدات الناتجة حيث كانت تلك النتائج مطابقة للتركيب الكيميائية المقترحة لهذه المعقدات .



تفاعل تحضير الليكاند الأول



تفاعل تحضير الليكاند الثاني



تفاعل تحضير الليكاند الثالث

المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
III	قائمة المحتويات	
IV	قائمة الجداول	
V	قائمة الأشكال	
VII	قائمة المخططات	
VIII	المختصرات والرموز	
	الفصل الأول المقدمة	
1	قواعد شف	1-1
3	تحضير قواعد شف	2-1
4	اهمية قواعد شف	3-1
5	معقدات قواعد شف ثنائية النواة	4-1
7	معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع العناصر الانتقالية	1-4-1
15	معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع عناصر اللانثيدات	2-4-1
19	معقدات قواعد شف مشتقة من الترفثالديهايد	6-1
22	الفعالية البيولوجية لقواعد شف ومعقداتها	7-1
25	الحساسية المغناطيسية	10-1
26	الهدف من الدراسة	11-1
	الفصل الثاني الجزء العملي	
27	المواد الكيميائية	1-2
28	الأجهزة المستخدمة	2-2

29	طرائق التحضير	3-2
29	تحضير قواعد شف	1-3-2
29	تحضير الليكاند L_1	1-1-3-2
30	تحضير الليكاند L_2	2-1-3-2
31	تحضير الليكاند L_3	3-1-3-2
32	تحضير معقدات العناصر الانتقالية واللانثيدات	2-3-2
33	الدراسة الطيفية والاتحاد العنصري للمعقدات	4-2
33	أطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية	1-4-2
35	تحديد النسب الجزيئية للمعقدات	2-4-2
35	قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية	5-2
الفصل الثالث النتائج والمناقشة		
36	تشخيص المركبات المحضرة	1-3
36	التحليل الدقيق للعناصر	1-1-3
37	الدراسة الطيفية	2-1-3
37	أطياف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية	1-2-1-3
39	دراسة تحديد النسب الجزيئية للمعقدات بطريقة جوب	2-2-1-3
40	أطياف الأشعة تحت الحمراء	3-1-3
47	أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1\text{HNMR}$	4-1-3
51	أطياف الكتلة	5-1-3
66	التوصيلية الكهربائية المولارية	6-1-3

67	الحساسية المغناطيسية	7-1-3
68	الأستنتاجات والتوصيات	
69	المصادر	
	الخلاصة باللغة الأنكليزية	

قائمة الجدول

الصفحة	اسم الجدول	رقم الجدول
27	المواد الكيميائية المستخدمة	1-2
32	بعض الخواص الفيزيائية لقواعد شف المحضرة	2-2
33	بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة	3-2
35	بيانات التحليل الدقيق للعناصر لليكاندات ومعقداتها	1-3
38	قيم الامتصاصية لمعقدات Cu^{+2} , Sm^{+3} مع L_1 (طريقة جوب)	2-3
40	الحزم الظاهرة في اطياف الأشعة تحت الحمراء لقواعد شف ومعقداتها	3-3
68	قيم التوصيلية الكهربائية المولارية والحساسية المغناطيسية والشكل الفراغي للمعقدات المحضرة	4-3

قائمة الأشكال

الصفحة	الموضوع	رقم الشكل
2	التأصر الهيدروجيني الضمني في قواعد شف	1-1
6	معقد قاعدة شف ثنائي النواة متجانس من نوع 3d-3d	2-1
6	معقد قاعدة شف ثنائي النواة غير متجانس من نوع 3d-3d	3-1
6	معقد قاعدة شف ثنائي النواة غير متجانس من نوع 3d-4f	4-1
7	معقد قاعدة شف ثنائي النواة غير متجانس من نوع 3d-5f	5-1

7	معقد قاعدة شف ثنائي النواة جسري	6-1
8	معقد قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس مشتق من Isonitrosoacetophenones مع Benzidine	7-1
9	معقدات قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس والنيكل مشتقة من 1,5-diaminonaphthalen, glyoxal biacetyl and 2-aminophenol)	8-1
10	معقدات قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس والنيكل مشتقة من تكتيف 3, 2'-dihydroxybenzidine, o-phthalaldehyde مع 2-aminophenol	9-1
11	معقد قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس مشتق من 5-nitro anthranalic acid و salicylaldehyde	10-1
11	معقدات قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس والنيكل مشتقة من isoniazid مع diacetylmonoxime	11-1
13	معقدات قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس والنيكل مشتقة من 1,3-bis(2'-formylphenyl)-1,3-dioxapropane	12-1
14	معقدات قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس والنيكل مشتقة من 3,3'-O-Phthalaldehyde, مع diaminobenzidine diaminonaphthalene	13-1
16	معقد قاعدة شف ثنائي النواة لعنصر النحاس مع Gd	14-1
20	معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من الترفثلديهايد و-2 aminophenol	15-1
21	معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من الترفثلديهايد و-1,2 phenylenediamine	16-1
22	معقدات قواعد شف ذات فعالية بيولوجية ضد الملاريا	17-1
24	معقدات قواعد شف ذات فعالية بيولوجية ضد الفطريات	18-1
37	طيف أمتصاص المنطقة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند L_1	1-3
38	طيف أمتصاص المنطقة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد L_1Cu	2-3
38	طيف أمتصاص المنطقة المرئية وفوق البنفسجية للمعقد L_1Sm	3-3
39	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد L_1Cu	4-3
40	طريقة التغيرات المستمرة لمعقد L_1Sm	5-3

42	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_1 في قرص بروميد البوتاسيوم	6-3
42	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu_2(L_1)Cl_2]$ في قرص يوديد السيزيوم	7-3
43	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Sm_2(L_1)Cl_4 \cdot 4H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم	8-3
43	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_2 في قرص بروميد البوتاسيوم	9-3
44	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni_2(L_2)Cl_2]$ في قرص يوديد السيزيوم	10-3
44	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ce_2(L_2)Cl_4 \cdot 4H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم	11-3
45	طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_3 في قرص بروميد البوتاسيوم	12-3
45	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni_2(L_3)Cl_4]$ في قرص يوديد السيزيوم	13-3
46	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Sm_2(L_3)Cl_4 \cdot 2H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم	14-3
46	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu_2(L_3)Cl_2]$ في قرص يوديد السيزيوم	15-3
47	طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ce_2(L_3)Cl_4 \cdot 4H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم	16-3
47	طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -NMR لليكاند L_1	17-3
49	طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -NMR لليكاند L_2	18-3
50	طيف الرنين النووي المغناطيسي ^1H -NMR لليكاند L_3	19-3
55	طيف الكتلة لليكاند الأول L_1	20-3
56	طيف الكتلة للمعقد $[Cu_2(L_1)Cl_2]$	21-3
57	طيف الكتلة للمعقد $[Sm_2(L_1)Cl_4 \cdot 4H_2O]$	22-3
58	طيف الكتلة لليكاند الأول L_2	23-3
59	طيف الكتلة للمعقد $[Ni_2(L_2)Cl_2]$	24-3
60	طيف الكتلة للمعقد $[Ce_2(L_2)Cl_4 \cdot 4H_2O]$	25-3
61	طيف الكتلة لليكاند الأول L_3	26-3

62	طيف الكتلة للمعقد $[Ni_2 (L_3)Cl_4]$	27-3
63	طيف الكتلة للمعقد $[Sm_2 (L_3)Cl_4 .2H_2 O]$	28-3
64	طيف الكتلة للمعقد $[Cu_2(L_3)Cl_2]$	29-3
65	طيف الكتلة للمعقد $[Ce_2 (L_3)Cl_4.4H_2O]$	30-3

قائمة
المخططات

الصفحة	الموضوع	رقم المخطط
1	التفاعل التكتيفي لتحضير قواعد شف	1-1
2	ميكانيكية التحلل المائي لقواعد شف في الوسط الحامضي	2-1
3	ميكانيكية التحلل المائي لقواعد شف في الوسط القاعدي	3-1
4	ميكانيكية تحضير قاعدة شف دون استخدام العامل المساعد	4-1
9	تحضير معقد ثنائي النواة للنحاس مشتق من isoniazid و benzilmonohydrazone	5-1
10	تحضير معقد ثنائي النواة للنحاس مشتق من 2-amino-5-substituted-aryl-1,3,4-thiadiazole	6-1
12	تحضير معقدات ثنائية النواة للنحاس مشتقة من 2-hydroxy-5methyphisophthaldehyde	7-1
13	تحضير معقدات ثنائية النواة للنحاس مشتقة من 2,6-diformyl-4-methylphenol	8-1
14	تحضير معقدات ثنائية النواة للنيكول مشتقة من 1,3- propanol و 5-nitro salicylaldehyde و diamino-2-	9-1
16	تحضير معقدات لعناصر اللانثينيدات مشتقة من 2-methyl-4-N,N-bis-2'-cyanoethyl	10-1
17	تحضير معقدات ثنائية النواة لعناصر اللانثينيدات مشتقة من 3-formyl-4-hydroxyphenyl- 3,4,5-diamino-2-مع tris(tetradecyloxy)benzoate	11-1

18	تحضير معقدات ثنائية النواة لعناصر اللانثينيدات مشتقة من N,N'-di-(4-decyloxysalicylidene)-1,4-diaminobutane	12-1
18	تحضير معقدات ثنائية النواة لعناصر اللانثينيدات مع عنصري النحاس والخرصين	13-1
19	تحضير معقدات ثنائية النواة لعناصر اللانثينيدات مشتقة من 2,3-dihydroxybenzaldehyde مع N-(2-aminoethyl)ethan	14-1
20	تحضير معقدات قاعدة شف مشتقة من الترفنألديهايد و-2-aminobenzoicacid	15-1
21	تحضير معقدات قاعدة شف مشتقة من الترفنألديهايد و-2,6-diaminopyridne, 2-hydroxynaphthalene-1-carboxaldehyde	16-1
23	تحضير ليكاندات قواعد شف ومعقداتها مضادة للفطريات	17-1
23	تحضير ليكاندات قواعد شف ومعقداتها مضادة للبكتريا	18-1
24	تحضير ليكاندات قواعد شف ومعقداتها مضادة للفطريات والبكتريا	19-1
52	مسار انشطارات طيف الكتلة لليكاند L ₁	1-3
53	مسار انشطارات طيف الكتلة لليكاند L ₂	2-3
54	مسار انشطارات طيف الكتلة لليكاند L ₃	3-3

قائمة
المختصرات

No.	Symbol	The Name
1	FT- IR	Infrared spectra
2	$^1\text{H-NMR}$	proton Magnetic Resonance
3	TLC	Thin layer Chromatography
4	m .p	Melting point
5	M .Wt	Molecular Weight
6	hr	Hour
7	DMSO	Dimethylsulfoxide
8	DMF	Dimethylforamide
9	B.D.H	British Drug Houses
10	EtOH	Ethanol
11	ppm	Part per million
12	L	Ligand
13	L_n	Lanthanides
14	μ_{eff}	Magnetic sensitivity
15	Λ_m	Molar Electrical Conductivity
16	A	Absorbance
17	ESR	Electron spin resonance
18	TMS	Tetra methyl silan

المفصل الأول

المقدمة

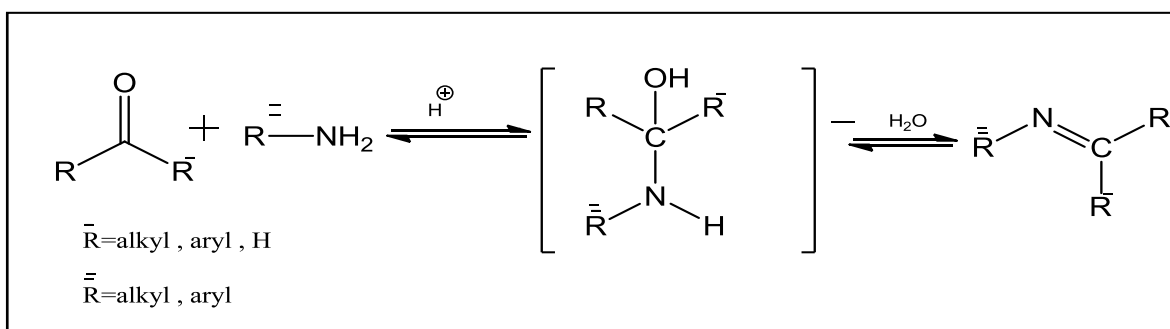
Introduction

1-1- قواعد شف : Schiff bases

هي مركبات كيميائية تحتوي على أصرة

مزدوجة بين ذرتي الكربون والنايتروجين والتي تعرف بمجموعة الآزوميثين (azomethine)⁽¹⁾ وبسبب وجود هذه المجموعة سميت المركبات بالآزو ميثينات وقد أطلق عليها تسميات أخرى مثل الأيمينات (Imines) والأنيلات ((Aniles) والألدمينات عندما تشتق من الألددهيدات والكيثمينات⁽²⁾ عندما تشتق من الكيتونات والبنزانيلات (Benzaniles) عندما ترتبط بحلقة بنزين أو أحد معوضاته، وتسمى أيضا بالهيدرازونات (Hydrozones)⁽³⁾ عندما يحدث التكثيف بين هيدرازيدات الحوامض مع الألددهيدات أو الكيتونات .

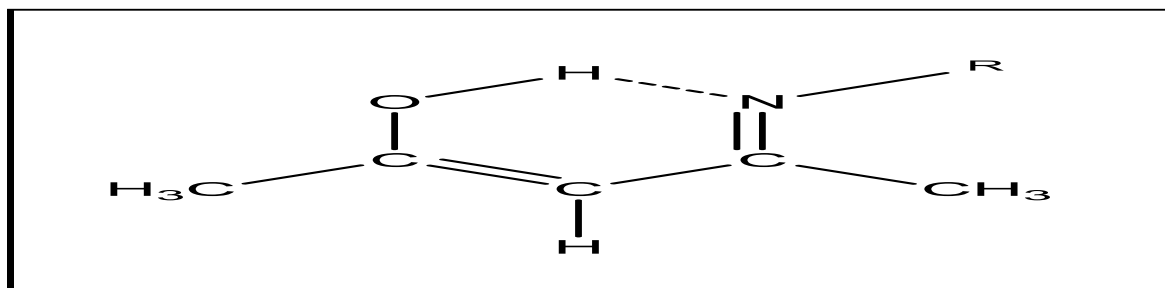
يعد العالم هوغو شف (HugoSchiff)⁽⁴⁾ أول من حضر هذا النوع من المركبات من خلال تكثيف مركبات تحتوي على مجموعة كاربونيل (الديهيدات أو كيتونات) مع أمينات أولية اليقاتية أو أروماتية وحسب المخطط (1-1)



مخطط (1-1) التفاعل التكثيفي لتحضير قواعد شف

أن تفاعل تكوين قواعد شف من تكاثف مركبات الكاربونيل والأمينات^(5,6) يعد من التفاعلات العكسية حيث أن نواتج التفاعل يمكن أن تتفكك وتعطي المتفاعلات نفسها ، بسبب وجود جزيئة ماء ناتجة من تفاعل التكثيف وهذا ما يطلق عليه بالتحلل المائي لقواعد شف^(7,8) .

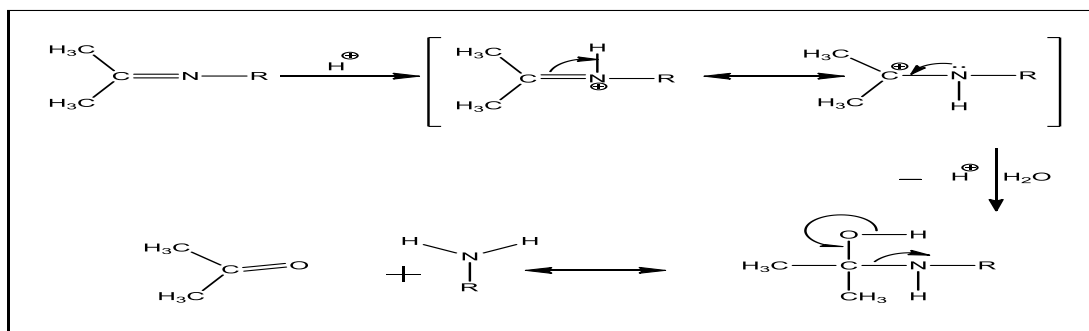
وقد لوحظ أن قواعد شف المتكونة من الأمينات الاليفاتية أو البيتا دايكيتونات الاليفاتية تتميز ببطئ تحللها المائي نتيجة لتكوينها نظاما يحتوي على حلقة وسطية ناتجة من التآصر الهيدروجيني الضمني⁽⁹⁾ .



الشكل (1-1) التآصر الهيدروجيني الضمني في قواعد شف

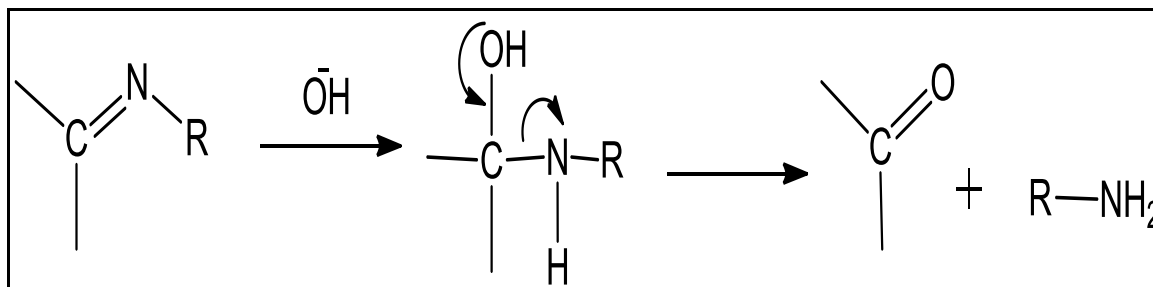
وعندما تكون المجموعة (R) المرتبطة بذرة النيتروجين حلقة أروماتية فأن سرعة التحلل المائي ستزداد لأن الحلقة الأروماتية ستدخل في حالة تعاقب (Resonance) مع المزدوج الألكتروني الموجود على ذرة النيتروجين وهذا يؤدي الى التقليل من حدوث التآصر الهيدروجيني فتزداد بذلك سرعة التحلل المائي⁽¹⁰⁾. أما في حالة عدم وجود حلقة أروماتية فأن احتمالية وجود المزدوج الألكتروني على ذرة النيتروجين لمجموعة الأزوميثين يكون كبيرا ومن ثم احتمالية تكون الأصرة الهيدروجينية أكبر من إضافة البروتون وحصول التآين والتفكك⁽¹¹⁾. ومن الملاحظ ان قواعد شف تتجزء بسرعة في المحاليل المائية للحوامض المعدنية ويعود السبب الى مجموعة الأزوميثين التي تمتلك خواصا قاعدية لوجود مزدوج الكتروني على ذرة النيتروجين والآصرة المزدوجة لمجموعة الأزوميثين.

بينت الدراسة التي أجراها العالم (L. Narayana)⁽¹²⁾ وجماعته على بعض قواعد شف المحضرة من تفاعل أمينات اليافاتية مع (CyClohexene-1-carboxyaldehyde) حيث تتضمن الخطوة الأولى من عملية التحلل المائي إضافة بروتون الى ذرة النيتروجين في مجموعة الأزو ميثين فيتكون أيون (iminium ion) والذي يضاف اليه الماء فيتكون المركب الوسطي (Carbinol amine) والذي يتجزء الى امين وكتيون حسب الميكانيكية (2-1)



مخطط (2-1) ميكانيكية التحلل المائي لقواعد شف في الوسط الحامض

أما تحلل قواعد شف في الوسط القاعدي المخفف فإنه يعد بطيئاً عند مقارنة بالتحلل في الوسط الحامضي⁽¹³⁾ وكما في المخطط (3-1)



مخطط (3-1) التحلل المائي لقاعدة شف في الوسط القاعدي

تعتمد استقرارية قواعد شف على نوع الأمينات والألديهايدات أو الكيتونات المستخدمة في عملية تحضيرها حيث تمتاز قواعد شف ذات المعوضات الأروماتية بأستقرارية عالية مقارنة بمثيلاتها غير الأروماتية ويعود السبب الى وجود ظاهرة التعاقب في المعوضات الأروماتية⁽¹⁴⁾، كما ويمكن تصنيف قواعد شف على اسس مختلفة منها ما يعتمد على عدد الجهات المانحة ونوع التآصر مع الذرات او الأيونات الفلزية ونوع الذرات المانحة (N,O,S) او عدد المزدوجات الألكترونية التي تمنحها . ولعل طريقة التصنيف على اساس عدد المواقع التناسقية يعد الأشهر في التصنيف والذي صنفت على اساسه قواعد شف الى أحادية⁽¹⁵⁾ أو ثنائية⁽¹⁶⁾ أو ثلاثية⁽¹⁷⁾ أو رباعية⁽¹⁸⁾ أو متعددة السن⁽¹⁹⁾

2-1 تحضير قواعد شف: Preparation of Schiff Bases

تحضر قواعد شف بعدة طرق ولعل أكثرها شيوعاً طريقة التكتيف المباشر بين مركبات الكربونيل (الديهايدات أو كيتونات) مع أمينات أولية أليفاتية أو أروماتية وبأستعمال مذيبات مختلفة ، وينتج من هذا التكتيف تكوين مركب يحتوي على مجموعة الأيمين (—C=N—)⁽²⁰⁾ مع حذف جزيئة ماء ويحدث التفاعل بوجود عامل مساعد أو بدونه⁽²¹⁾ . وغالبا ما يحفز التفاعل بأستعمال قطرات من حامض معدني مثل HCl⁽²²⁾ أو حامض عضوي مثل حامض الخليك الثلجي⁽²³⁾ أو حامض لويس مثل (P₂O₅)⁽²⁴⁾ ، وكذلك أستعمال المحفز (CaO)⁽²⁵⁾ في تحضير قواعد شف بأشعة المايكرويف وكثير من الأحيان يحصل التفاعل بالتقطير الأرجاعي (Reflux)⁽²⁶⁾ . تتأثر طرق تحضير قواعد شف بعدة عوامل من بينها التأثيرات الألكترونية والفراغية لمركبات الأمين والكربونيل⁽²⁷⁾ حيث يلاحظ عند مقارنة سرعة تفاعل الألديهايد والكيون أن الألديهايد يتفاعل بمعدل سرعة أكبر من

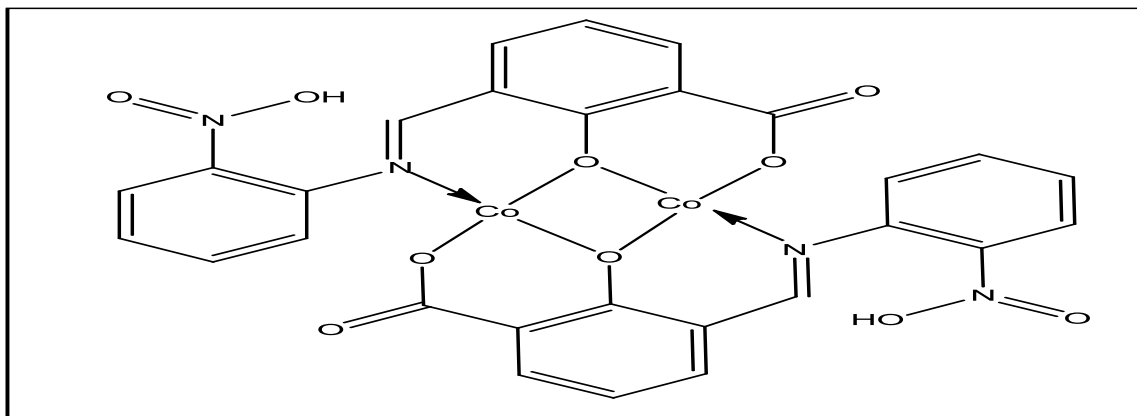
الكيتون، ويعود السبب الى أن مركز التفاعل في الكيتون يعتبر أكثر أعاقة مقارنة بالألديهيد إضافة الى ذلك فإن مجموعة الألكيل أو الأريل المجاورة لذرة كربون الكربونيل في الكيتون تمنح كثافتها الألكترونية اليها مما يجعل هذه الذرة أقل الكتروفيلية وهذا ما يجعلها اقل عرضة للمهاجمة النيوكليوفيلية مقارنة مع الألديهيدات⁽²⁸⁾. أما الألديهيدات والكيتونات الأروماتية فيكون تفاعلها بطيء مع الأمينات لذلك تحتاج الى إضافة عامل مساعد أو التسخين الشديد^(29,30,31). وكذلك تؤثر الدالة الحامضية pH نظرا لوجود المزدوج الألكتروني غير المتأصر على ذرة النتروجين في المركبات الأمينية و تسلك السلوك القاعدي لذلك فإنها تخضع لعملية البرتنة وتكوين الأيون RNH_3^+ عند وجودها في الأوساط شديدة الحامضية نلاحظ ان الايون الأخير يفتقد الى وجود مزدوج الكتروني غير متأصر مما يفقده الصفة كنيوكليوفيل مما يؤثر في سير التفاعل ويجعله بطيئا أو قد لا يحدث . أما في الأوساط شديدة القاعدية فإن التفاعل يمكن أن يعاق لعدم وفرة البروتونات التي تعمل على أنتزاع مجموعة (OH^-) من المركب الوسطي كاربينول امين وبالتالي عدم تكوين الايمين لذلك من الأفضل أن يجرى التفاعل في pH تتراوح قيمتها بين (4-6)⁽³²⁾. في بعض التفاعلات لايحتاج التفاعل الى وجود حامض معدني او عضوي عاملا مساعدا للبرتنة^(33,34).

3-1 أهمية قواعد شف : Schiff Bases Important

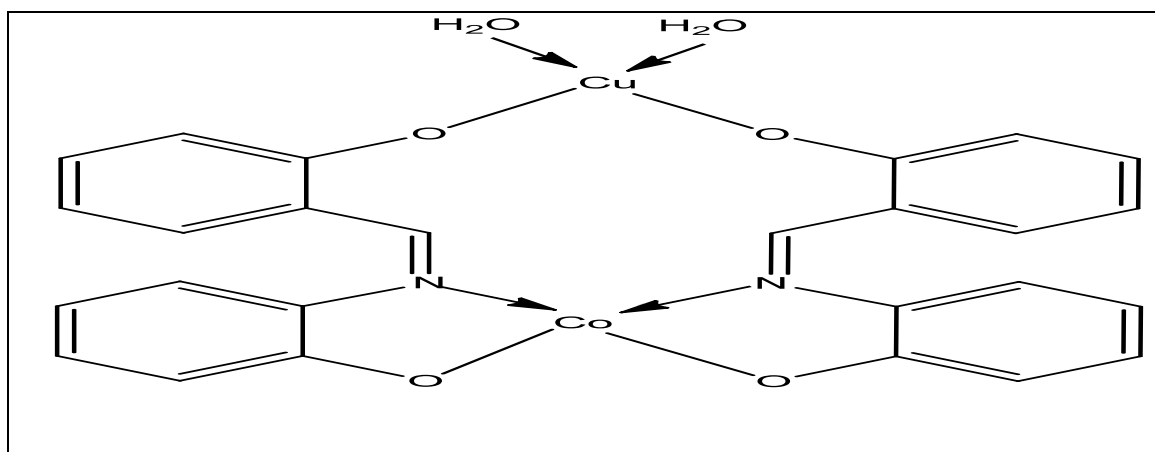
تعد قواعد شف من المركبات المهمة التي حظيت بتطبيقاتها الواسعة في مختلف المجالات كالسريرية والدوائية والبيولوجية والتحليلية والصيدلانية⁽³⁵⁾ ، وكذلك في المجالات الصناعية⁽³⁶⁾ وأستعمالها بنحو كبير كمانعات للتآكل⁽³⁷⁾ فضلا عن أستعمالها محفزات في التفاعلات الكيميائية⁽³⁸⁾، وكذلك مضادات للأكسدة⁽³⁹⁾ وكذلك فهي تستعمل بشكل فعال مضادات للتشنج وخفض ضغط الدم وعقارات الأموكسيسيلين ومضادات ضد البكتيريا والفطريات⁽⁴⁰⁻⁴²⁾. وتتجلى الأهمية العظمى لقواعد شف بتحضير معقدات لها تأثير واضح كمضادات الأورام والسل والسرطان⁽⁴³⁻⁴⁵⁾ ، وكذلك تستطيع من تكوين معقدات مخرلية ملونة مع فلزات العناصر الانتقالية يمكن أن تستعمل في التشخيص الكمي والنوعي لكثير من الأيونات الفلزية ومجموعة الكربونيل⁽⁴⁶⁾، وقد أستعملت الأيمينات لزيادة التوصيلية الكهربائية في البوليمرات⁽⁴⁷⁾ ، أمامعقدات الأيمينات فقد أستعملت في صناعة حبر الطباعة والأصباغ^(48,49) وقد أستعملت قواعد شف في تحضير مركبات الفورمازان ذات الأستعمالات الطبية الواسعة⁽⁵⁰⁾ وتستعمل كذلك مضادات للالتهابات⁽⁵¹⁾ والتدرن⁽⁵²⁾ ومانعات الحمل⁽⁵³⁾.

4-1 معقدات قواعد شف ثنائية النواة : Schiff bases BinuClear Complexes

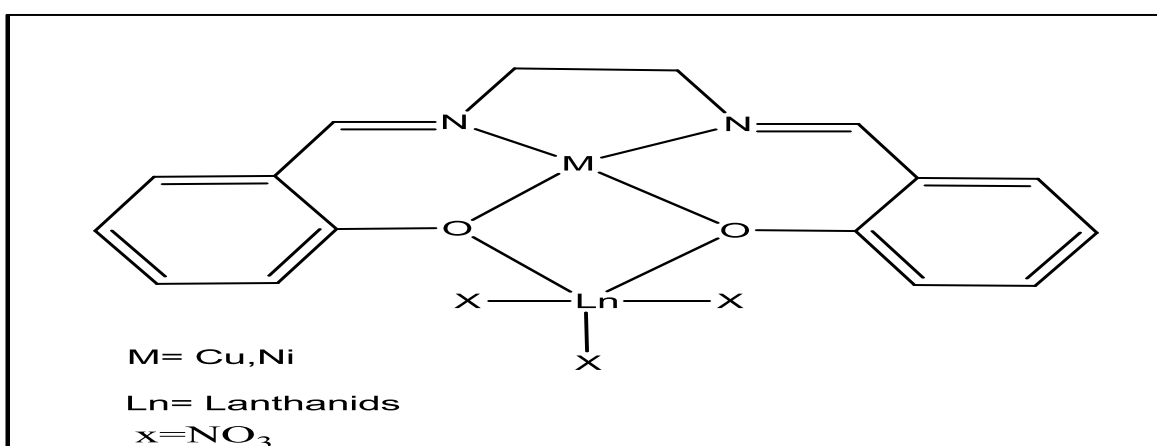
أسهمت قواعد شف بنحو كبير في تقدم الكيمياء التناسقية⁽⁵⁴⁾ ويرجع السبب الى قابليتها على تكوين المعقدات الفلزية والناتج من قدرتها على منح المزدوجات الألكترونية ودخولها في التناسق مع عدد كبير من الفلزات ، كما أن لها القدرة على زيادة عدد تناسقها مع الفلزات المختلفة والتي أمكن من خلالها تحضير معقدات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية أو متعددة النواة وكذلك بسبب أحتوائها على ذرات مانحة أخرى غير النتروجين كالكبريت والأوكسجين⁽⁵⁵⁾ ، أن قاعدية مجموعة الآزوميثين تعد غير كافية لتخليق معقدات مستقرة لذلك فوجود مثل تلك الذرات المانحة قريبة من مجموعة (C=N) يعد ضروري لتخليق معقدات مستقرة مع ايونات الفلزات من خلال تكوين حلقات كليتيية سداسية او خماسية⁽⁸⁶⁾ ، وقد أستعملت تلك المركبات في تطبيقات مختلفة كالصناعية والتحليلية مثل صناعة أصباغ ذات ألوان مختلفة لتلوين الجلود والأخشاب والأغذية⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾ . ولقد حضرت عدة معقدات لقواعد شف ثنائية النواة مع عناصر السلسلة الانتقالية الاولى وعناصر اللانثيدات ومنها مركبات جسرية⁽⁶⁰⁾ لقد امكن أستعمال الليكاندات الجسرية في تحضير معقدات متعددة النواة مع ايونات العناصر الفلزية الانتقالية بسبب احتواء هذه الليكاندات على مجاميع أو ذرات واهبة مثل الفينوكسي والكوكسي والهيدروكسي والنيتروجين⁽⁶¹⁻⁶³⁾ . تكون معقدات ثنائية النواة أما متجانسة والتي تحتوي على ايونين لنفس العنصر الانتقالي من نوع (3d-3d) مثل معقد ثنائي النواة (Co-Co)⁽⁶⁴⁾ (Zn-Zn)⁽⁶⁵⁾ ، (Fe-Fe)⁽⁶⁶⁾ أو من نوع (4f-4f) لعناصر اللانثيدات أو غير متجانسة التي تحتوي على ايونين مختلفين للعناصر الانتقالية مثل معقد ثنائي النواة (Cu-Zn)⁽⁶⁷⁾ ، (Ni-Zn)⁽⁶⁸⁾ ، (Cu-Co)⁽⁸⁷⁾ أو اللانثيدية مثل معقد ثنائي النواة (Ce-Pr)⁽⁶⁹⁾ وهناك نوع آخر من المعقدات الثنائية النواة غير المتجانسة والذي يحصل نتيجة للتداخل بين أيونات العناصر الانتقالية مع عناصر اللانثيدات والذي يكون من نوع (3d-4f) هذا التداخل ينتج عنه تداخل مغناطيسي داخل الجزيئة بين المراكز المغناطيسية لنواتي الأيونين⁽⁷⁰⁾ كما في معقد ثنائي النواة (Cu-Sm)⁽⁷¹⁾ ، (Co-Gd)⁽⁷²⁾ ، (Lu-Ni)⁽⁷³⁾ ، أو التداخل بين ايون عنصر أنتقالي مع أيون من عناصر الأكتينيدات من نوع (3d-5f) كما في (Cu-U)⁽⁷⁴⁾ وقد أثبتت الدراسات أنها تمتلك فعالية بيولوجية ضد الفطريات^(75,76) و البكتريا^(77,78) .



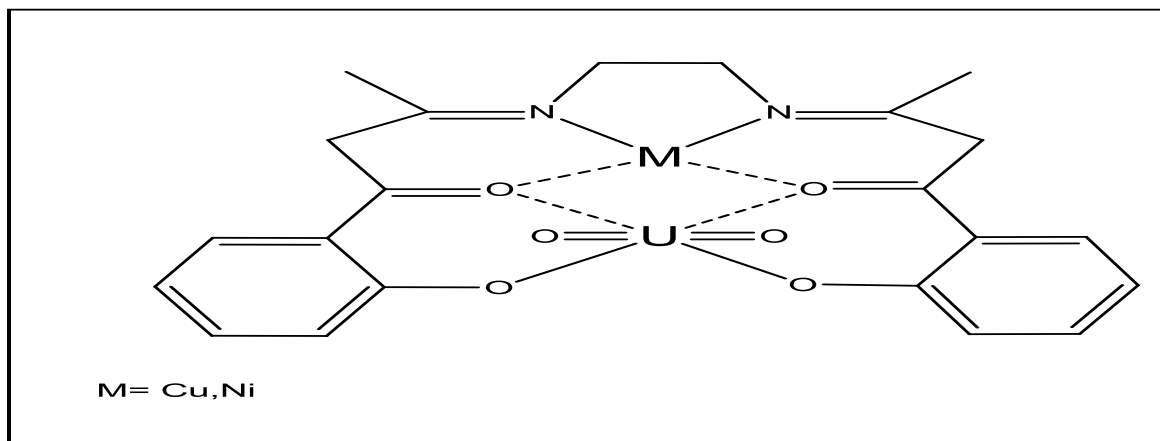
الشكل (2-1) معقد قاعدة شف ثنائي النواة متجانس نوع (3d-3d)



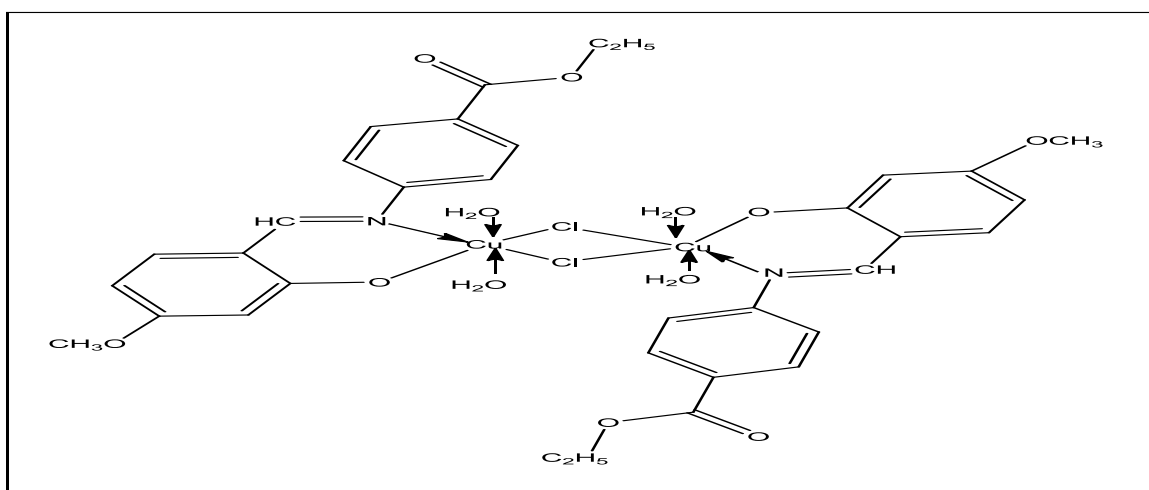
الشكل (3-1) معقد قاعدة شف ثنائي النواة غير متجانس من نوع (3d-3d)



الشكل (4-1) معقد قاعدة شف ثنائي النواة غير متجانس من نوع (3d-4f)



الشكل (5-1) معقد قاعدة شف ثنائي النواة غير متجانس من نوع (3d-5f)



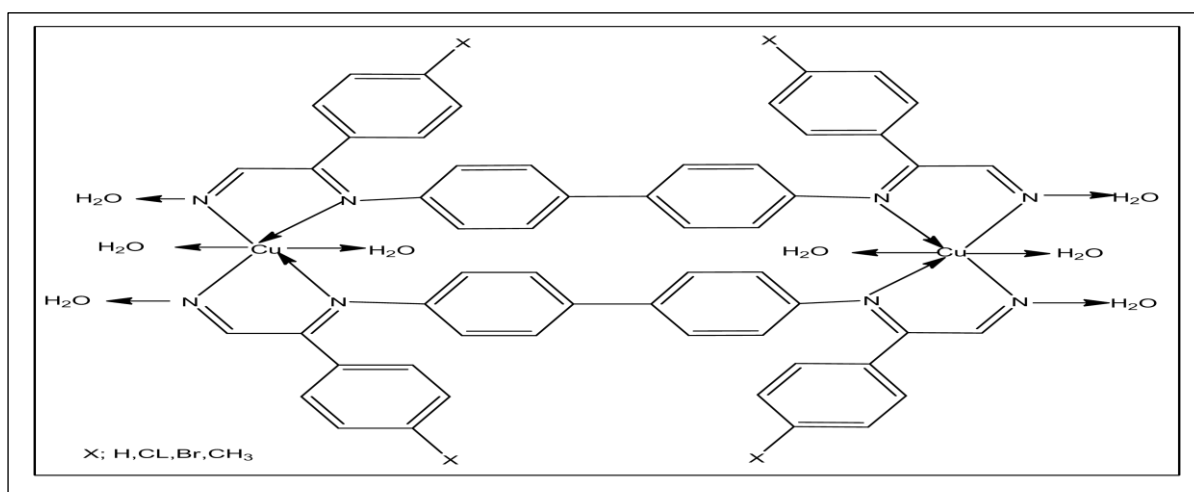
الشكل (6-1) معقد قاعدة شف ثنائي النواة جسري

1-4-1 معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع العناصر الانتقالية (النحاس والنيكل)

يعد النحاس والنيكل من عناصر السلسلة الانتقالية الأولى ذات الترتيب الإلكتروني الخارجي المميز. إن لهذه العناصر القابلية على تكوين معقدات يحصل فيها امتلاء جزئي لأوربتالات d الخمسة في أغلب الأحيان وإن استقرارية مثل هذه الأغلفة تكون مسؤولة بنحو أو بآخر عن الألوان المختلفة التي تتميز بها معقداتها وكذلك الصفات البارا المغناطيسية. أن طاقة أوربتالات 4s3d لفلزات هذه العناصر تكون متقاربة وتتبع الترتيب الإلكتروني $d^n s^2$ وتظهر حالة النحاس المستقرة في الترتيب $d^{10} s^1$ وذلك لاستقرار المميز لأغلفة d الممتلئة. ومن بين العوامل التي تؤثر في استقرارية معقدات الفلزات الانتقالية هو جهد التأين، نصف القطر، الترتيب الإلكتروني، طبيعة الليكاند والكيمياء الفراغية. أن

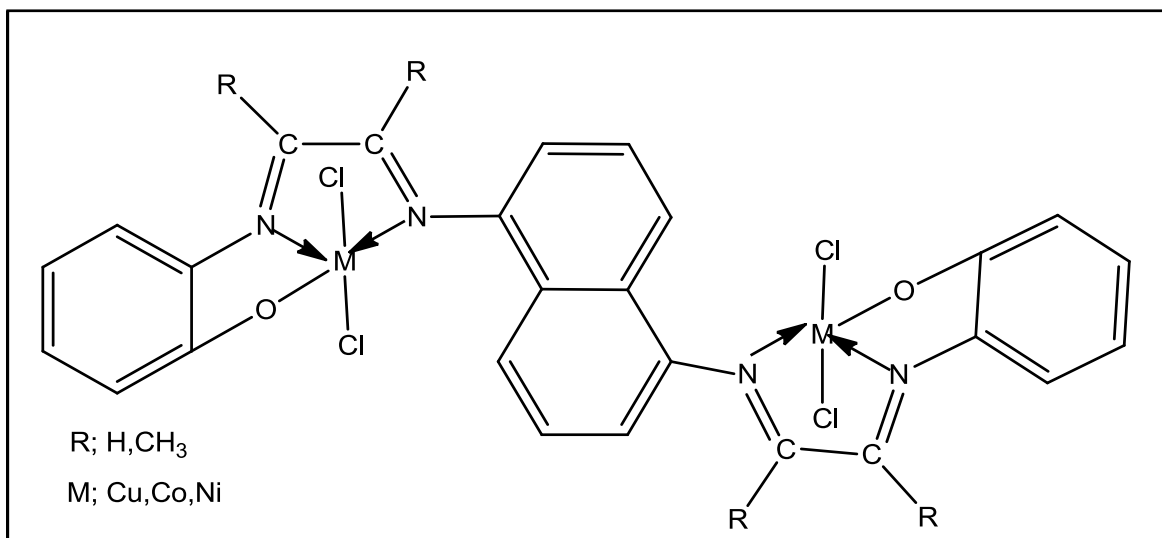
الالوان الزاهية التي تمتاز بها محاليل معظم معقدات هذه العناصر تدخل بنحو واسع في القياسات الطيفية⁽¹³⁰⁾.

أستطاع الباحث (Sakina. Z. Bootwala)⁽⁷⁹⁾ من تحضير معقد قاعدة شف ثنائي النواة للنحاس الثنائي مع الليكاند رباعي السن $\text{bis}[2\text{-hydroxyimino-1-(4-X.phenyl)1-ethylidene}]$ benzidine المشتق من تكاثف Isonitrosoacetophenones مع Benzidine وقد شخص المعقد الناتج بأستعمال الحساسية المغناطيسية والتحليل الحراري وتقنية I.R و $^1\text{H NMR}$ والتحليل الدقيق للعناصر والتوصيلية المولارية ، وبينت الدراسة الهيئة الفراغية للمعقد ثنائي السطوح .



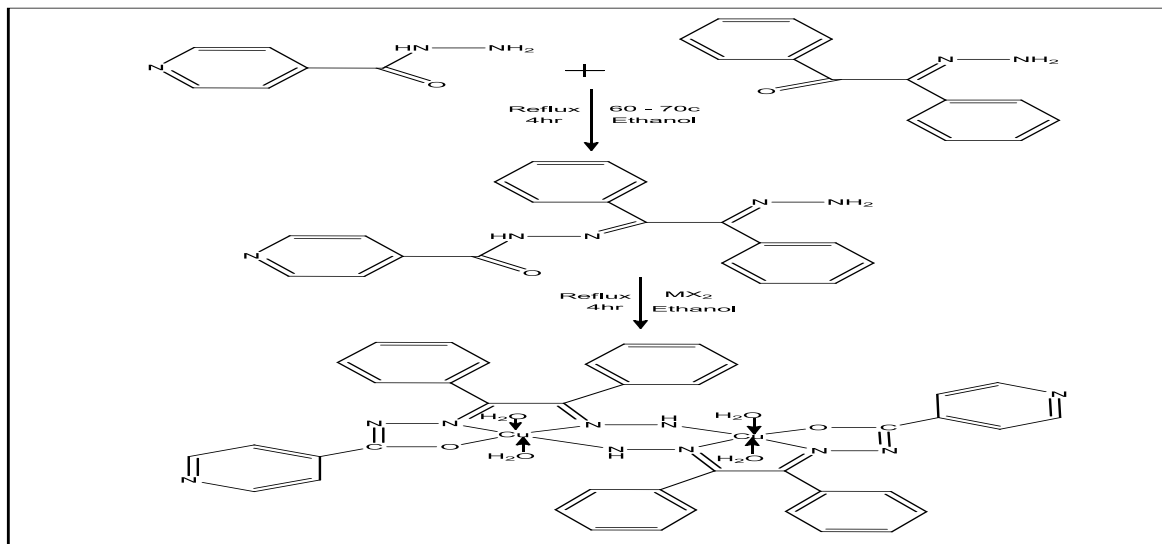
الشكل (7-1) معقد النحاس لقاعدة شف مشتق من Benzidine مع Isonitrosoacetophenones

حضر الباحث (M.Usharani)⁽⁸⁰⁾ وجماعته من تحضير ثلاث معقدات ثنائية النواة للعناصر النيكل والكوبلت والنحاس الثنائية مشتقة من ليكاند قاعدة شف الذي حضر من تكاثف (1,5- diamidinaphthalen, glyoxal biacetyl and 2-aminophenol) وقد شخصت الليكاندات والمعقدات الناتجة بتقنيات I.R والتحليل الدقيق للعناصر و ESR ودرست الفعالية البيولوجية لها والهيئة الفراغية والتي ثبت انها هرم مربع .



الشكل (8-1) معقدات قاعدة شف ثنائي النواة مشتقة من 1,5-diaminonaphthalen

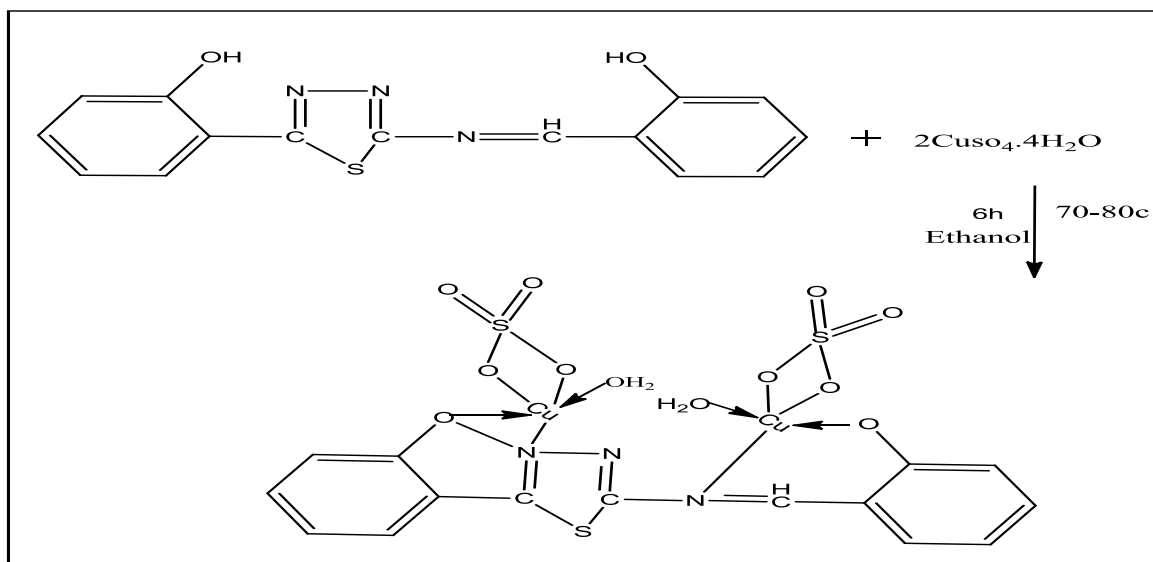
وحضر الباحث (N.Panda)⁽⁸¹⁾ وجماعته معقدات شف ثنائية النواة مع ايونات عناصر النحاس والنيكل والكاديوم مشتقة من تكاثف isoniazid و benzilmonohydrazone ووجدوا أن لها فعالية بايولوجية واسعة ضد الفطريات .



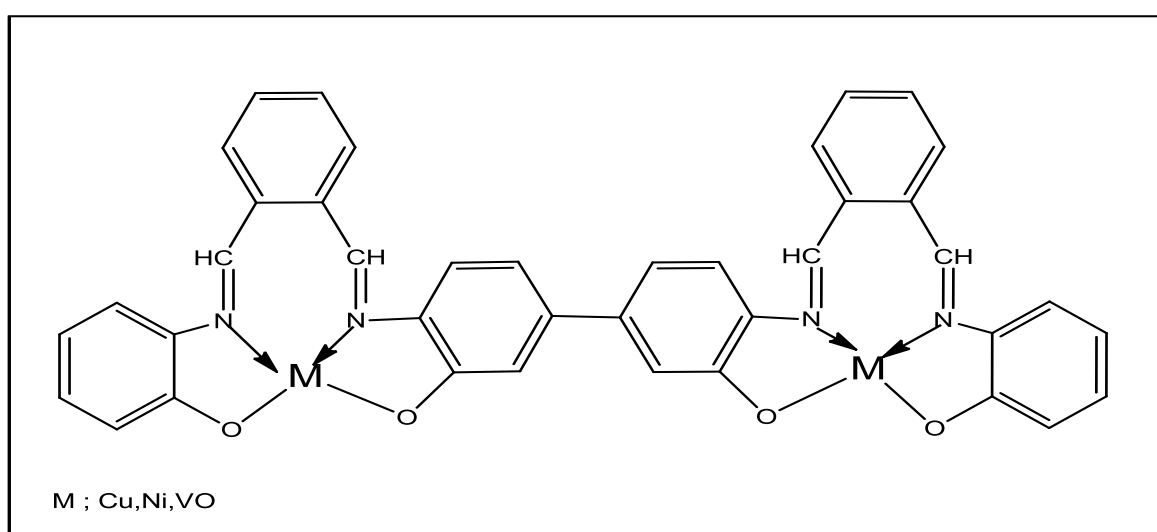
مخطط (5-1) تحضير معقد النحاس لقاعدة شف مشتق من isoniazid و benzilmonohydrazone

قام الباحثان (A.M.Khedr و H.M.Marwani)⁽⁸²⁾ بتحضير معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع ايون النحاس الثنائي مشتقة من تكاثف 2-amino-5-substituted-aryl-1,3,4-thiadiazole مع substituted aryl aldehydes وقد شخّصت المعقدات الناتجة والليكاندات بتقنيات I.R والتحليل

الدقيق للعناصر و $^1\text{HNMR}$ و ESR والتحليل الحراري TGA وقد أقرحت الهيئة الفراغية هرم مربع لتلك المعقدات .

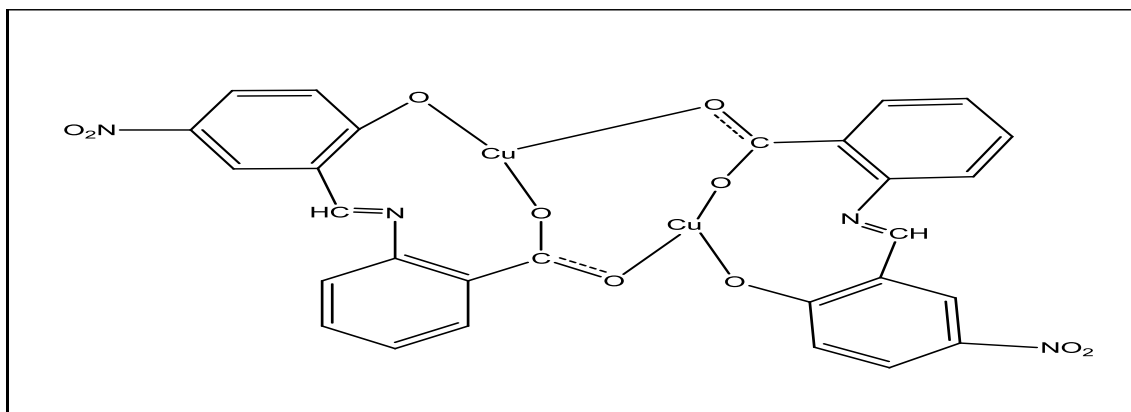


مخطط (6-1) تحضير معقد النحاس لقاعدة شف مشتق من 2-amino-5-substituted-aryl-1,3,4-thiadiazole حضر الباحث (E.Akil)⁽⁸³⁾ وجماعة معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع العناصر النحاس والنيكل وكذلك اوكسيد الفناديوم مشتقة من تكثيف 3, 3'-dihydroxybenzidine,o- phthalaldehyde مع 2-aminophenol ووجدوا أن لها فعالية بيولوجية ضد البكتريا .



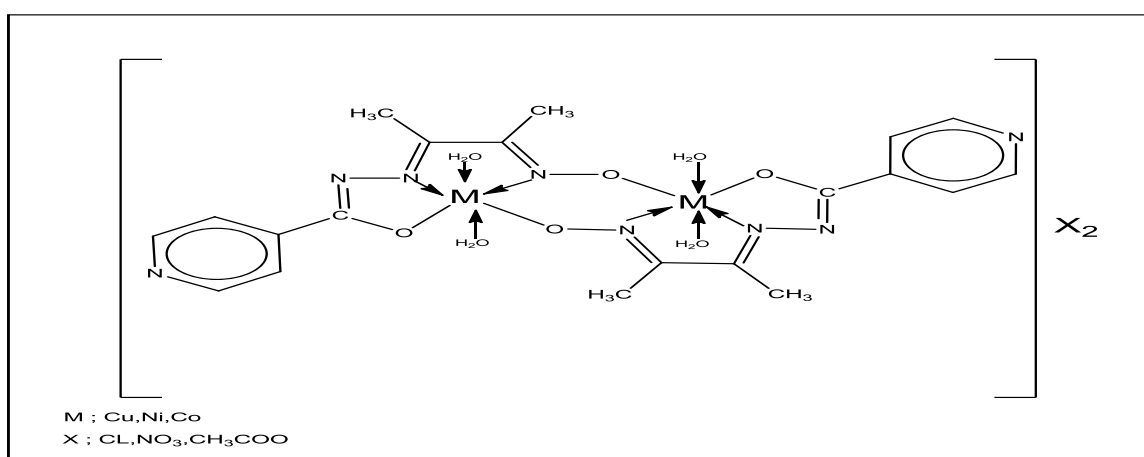
الشكل (9-1) معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من 3, 3'-dihydroxybenzidine

كذلك تمكن الباحثان (P.S.More و B.H.Mehta)⁽⁸⁴⁾ من تحضير معقد ثنائي النواة لقاعدة شف مع عنصر النحاس الثنائي مشتق من تفاعل 5- nitro salicylaldehyde و anthranalic acid ، وقد شخص المعقد الناتج بأستعمال تقنيات ¹HNMR و ESR و TGA واثبت فعالية ضد الفطريات والبكتريا .



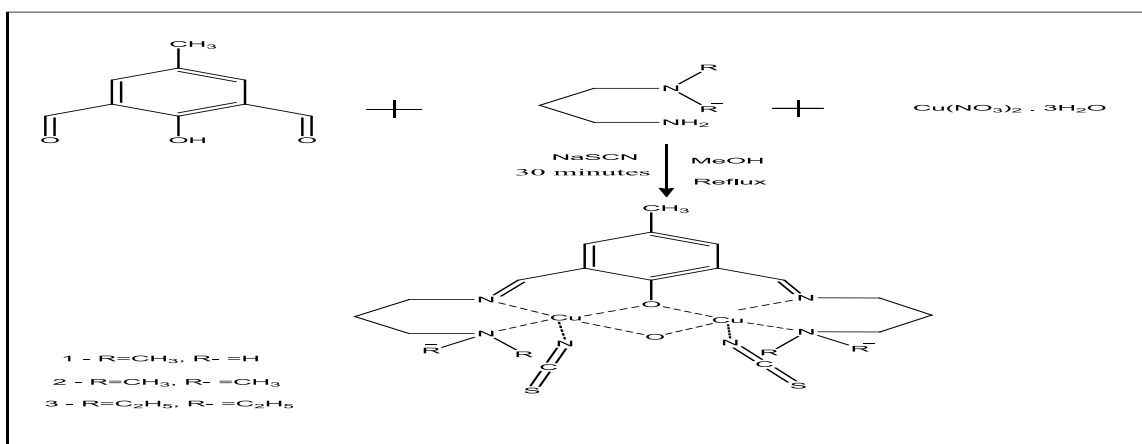
الشكل (10-1) معقد النحاس ثنائي النواة لقاعدة شف مشتق من 5- nitro salicylaldehyde و anthranalic acid

حضر الباحث (P.K.Das)⁽⁸⁵⁾ وجماعته سلسلة من معقدات شف ثنائية النواة مع ايونات Cu و Ni و Co من تكاثف isoniazid مع diacetylmonoxime وقد شخصت المركبات الناتجة بأستعمال CHN,I.R,ESR والتحليل الحراري وقد اثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للبكتريا .

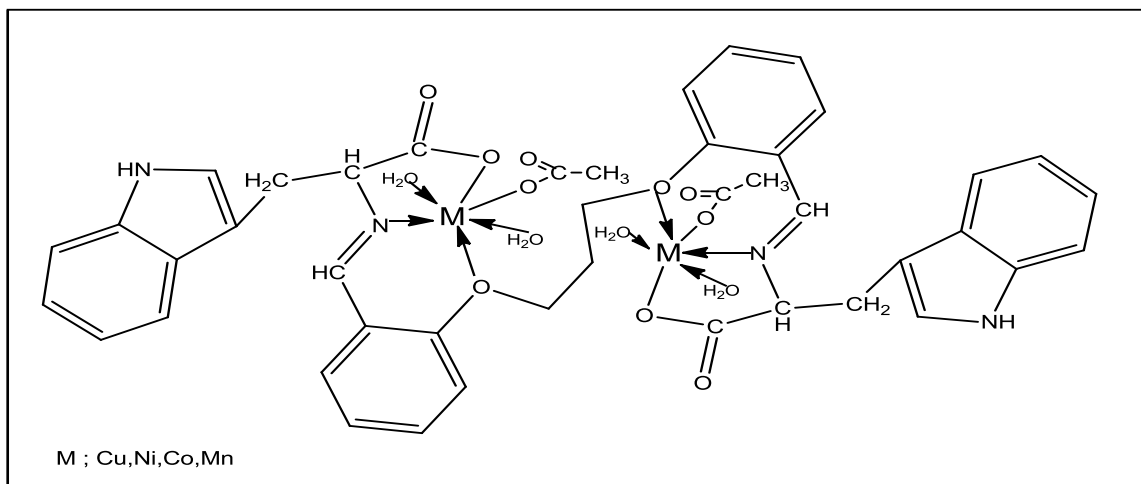


الشكل (11-1) معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من isoniazid مع diacetylmonoxim

تمكن الباحث (Anil D. Koola)⁽⁸⁷⁾ وجماعته من تحضير ثلاث معقدات لقواعد شف ثنائية النواة لعنصر النحاس مشتقة من تكاثف *N*-methyl- و 2,6-Diformyl-4-methylphenol مع ملح نترات النحاس وقد شخّصت المركبات الناتجة بأستعمال تقنيات IR, UV-Vis.

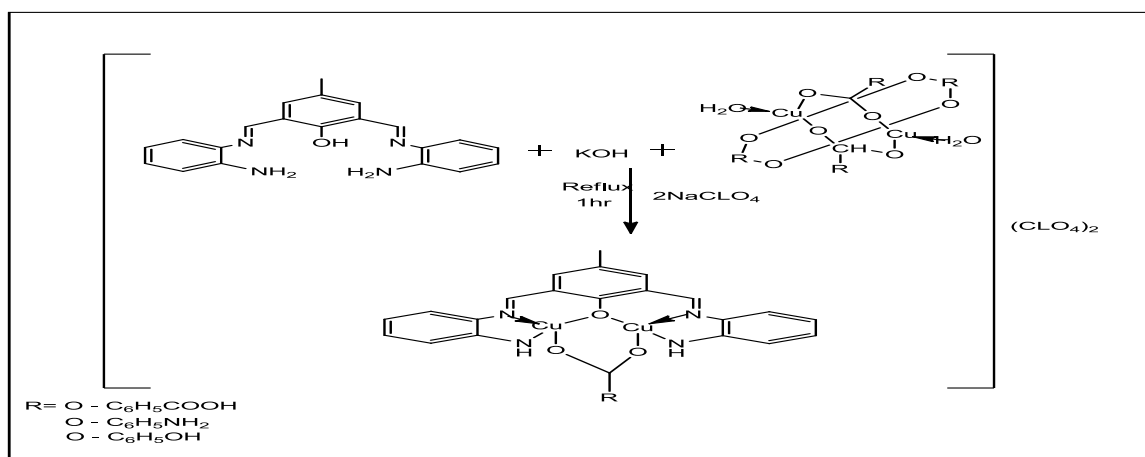


مخطط (7-1) تحضير معقدات النحاس ثنائي النواة مشتقة من 2-hydroxy-5methylisophthalaldehyde استطاع الباحث (F.Ciolan)⁽⁸⁸⁾ وجماعته من تحضير سلسلة من معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع العناصر Cu و Ni و Co و Mn مشتقة من تكاثف الليكاند 1,3-bis(2'-formylphenyl)- مع التريبتوفان وقد شخّصت المركبات الناتجة بأستعمال تقنيات I.R والتحليل الدقيق للعناصر وقياسات الامتصاصية المولارية والطيف الالكتروني وقياسات الحساسية المغناطيسية وقد ثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للبكتريا .



الشكل (12-1) معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من 1,3-bis(2'-formylphenyl)- and tryptophan
1,3-dioxapropane

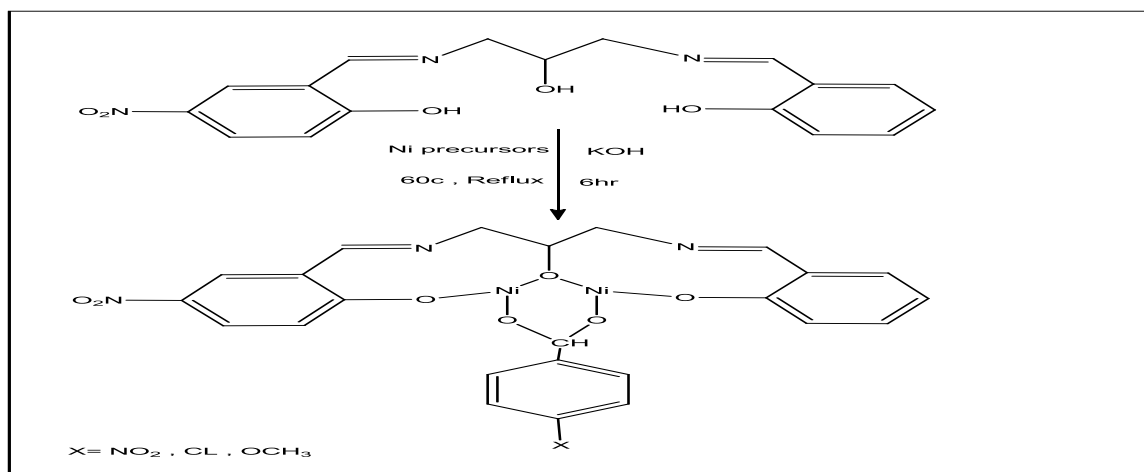
تمكن كذلك الباحثان (D, Shakila , K. Geetha)⁽⁸⁹⁾ من تحضير ثلاث معقدات قاعدة شف ثنائية النواة مع عنصر النحاس مشتقة من تكاثف 2,6-diformyl-4-methylphenol و o-phenylene diamine و o-amino benzoic acid و salicylic acid و phthalic acid ، وقد شخصت المعقدات الناتجة بأستعمال تقنيات UV-Vis , I.R , واثبتت فعاليتها كمضادات للبكتريا .



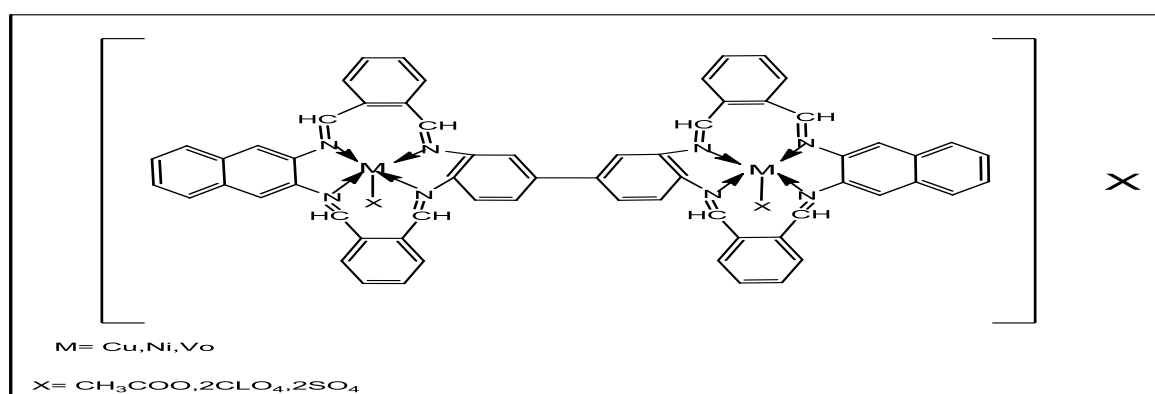
مخطط (8-1) تحضير معقدات النحاس ثنائية النواة لقاعدة شف مشتقة من 2,6-diformyl-4-methylphenol

تمكن الباحثان (K. Geetha و R. Venkatesh)⁽⁹⁰⁾ من تحضير ثلاث معقدات قاعدة شف ثنائية النواة مع أيون النيكل مشتقة من تكاثف 1,3-diamino-2-propanol و 5-nitro para-nitro benzoic acid و para-chloro benzoic acid و salicylaldehyde

methoxy benzoic acid . وقد شخّصت المركبات الناتجة باستعمال تقنيات FT-IR و $^1\text{H-NMR}$. UV-Vis



مخطط (9-1) تحضير معقدات النيكل ثنائية النواة لقاعدة شف مشتقة من 1, 3-diamino-2- propanol و 5-nitro حضر الباحث (D.Sandhanamalar) ⁽⁹¹⁾ وجماعته معقدات قاعدة شف ثنائي النواة من تكاثف 3,3'-diaminobenzidine و O-Phthalaldehyde و 1,2 diaminonaphthalene لأيونات Cu,Ni,VO وقد شخّصت المعقدات الناتجة باستعمال تقنيات CHN و ESR و UV واقتراح الهيئة الفراغية لها وهي هرم مربع وثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للبكتريا .

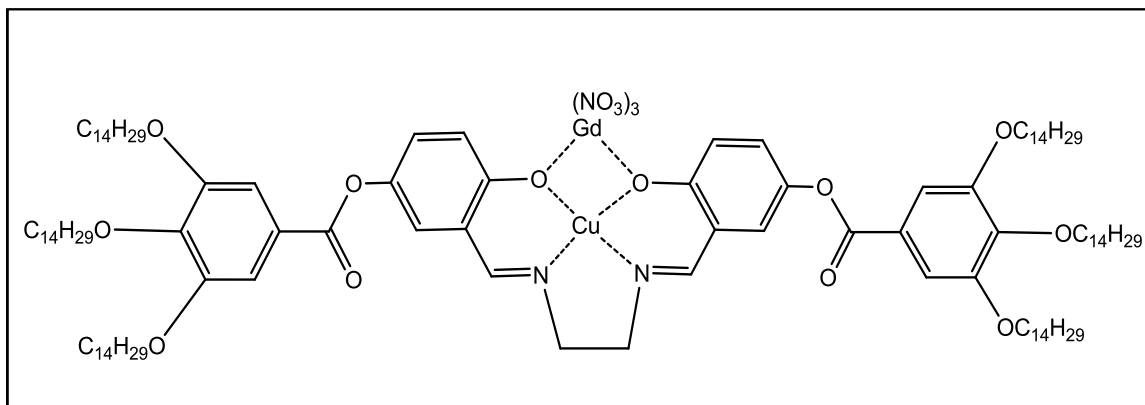


الشكل (13-1) معقدات ثنائية النواة لقاعدة شف محضرة بواسطة D.Sandhanamalar

1-4-2 معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع عناصر اللانثانيدات :

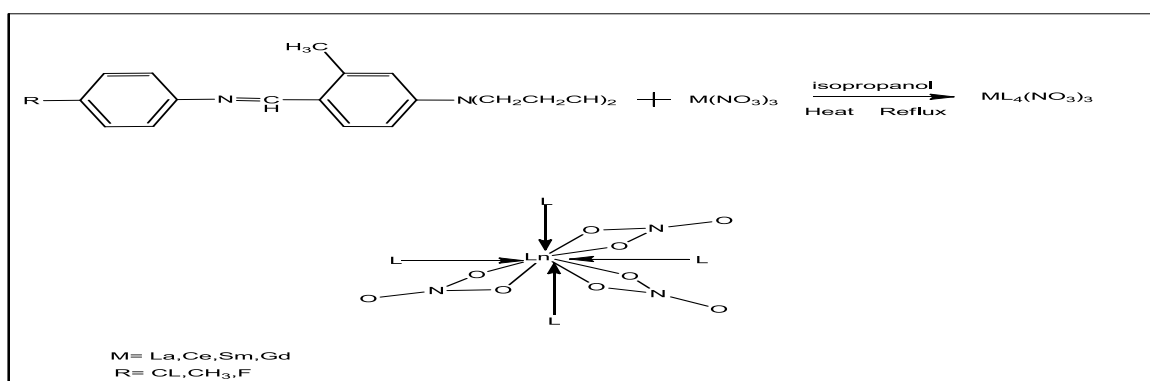
تشكل مجموعة عناصر اللانثانيدات التي تتألف من 14 عنصرا نسبة ضئيلة جدا من القشرة الارضية حوالي 0.008% ولها أهمية اقتصادية حيث تدخل في الصناعة النفطية والتعدين وتضاف الى الفولاذ والحديد الصلب لتحسين متانتها ومقاومتها للتآكل وتستعمل كذلك في الهندسة النووية وصناعة الزجاج وأجهزة الليزر والمواد المضئية والجلود والنسيج، ونظرا لأهمية هذه العناصر فقد استخلصت ايوناتها من محاليلها المختلفة بعدة طرائق منها طريقة استخلاص (سائل-سائل)⁽⁹²⁾ تتميز عناصر هذه السلسلة التي لها الترتيب الإلكتروني 6s,4f,5d بأن لها قدرة عالية على تكوين مركبات معقدة بشحنات موجبة عالية وأن الصفة العامة لهذه المركبات هي الصفة الأيونية إذ ان حالة تأكسد هذه العناصر في تلك المركبات غالبا ماتكون ثلاثية وأن مايميز عناصر هذه السلسلة التي تسمى ايضا عناصر الأرض النادرة (rare-earth element) هو امتلاكها عزمًا مغناطيسيا عاليا مقارنة بالعناصر الانتقالية⁽⁹³⁾، حيث أن الأثر المغناطيسي الناتج عن حركة الإلكترون في مداره يسهم في البارامغناطيسية بجانب حركة الإلكترون المغزلية بينما في العناصر الانتقالية فأن مشاركة الحركة المدارية تهمل بسبب التداخل مع المجال الكهربائي المحيط ويلاحظ أن اعلى قيمة للبارامغناطيسية تظهر في أيون الدسبريسيوم Dy والهولوميوم Ho وهي تساوي ضعف العزم لأيوني المنغنيز Mn^{+2} والحديد Fe^{+3} الذي يعد أقوى الأيونات المغناطيسية في مجموعة كذلك تظهر الصفة المغناطيسية واضحة في معقدات ثنائية النواة لهذه العناصر كما في عنصر Sm⁽⁹⁴⁾.

هذا الاختلاف في البارامغناطيسية بين ايونات اللانثانيدات والعناصر الانتقالية والتداخل المغناطيسي بين مراكز الأنوية في جزيئات ثنائية النواة لوحظ من قبل الباحث (M.L.Kahn)⁽⁹⁵⁾ وجماعته الذين قاموا بدراسة على معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع ايونات عناصر اللانثانيدات Gd و Ce و Tb و Dy و Ho و Er, مع ايون النحاس ذات الصيغة $[M(NO_3)_3(Cu(salen)_2)]$ والتي شخّصت باستعمال تقنيات الأشعة السينية X-ray وأطياف I.R والقياسات المغناطيسية، حيث يسمى هذا النوع من المعقدات بمعقدات ثنائية النواة الغير المتجانسة (d-f)



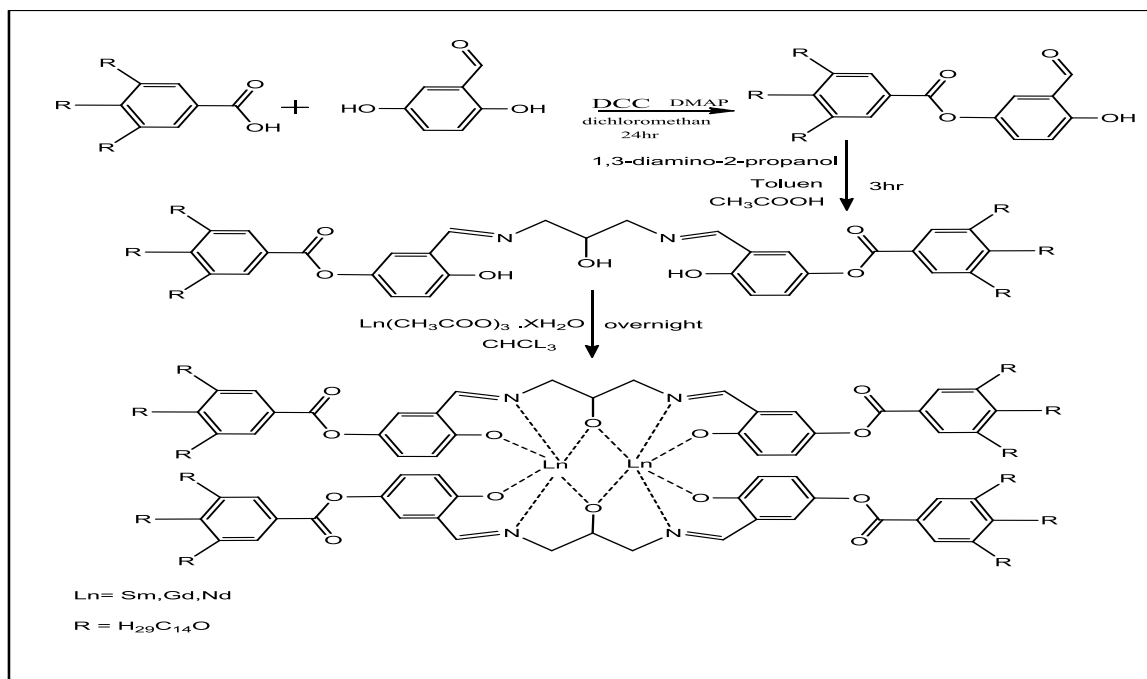
الشكل (14-1) معقد ثنائي النواة لقاعدة شف ذات الصيغة $[M(NO_3)_3(Cu(salen)_2)]$

كما أن أيونات $Gd(III)$ و $Tb(III)$ و $Dy(III)$ تستطيع أن تكون معقدات ثنائية النواة مع أيونات Ni و Zn ، تتميز معقدات هذه العناصر بفعاليتها البيولوجية كمضادات للفطريات⁽⁹⁶⁾ ومضادات الأكسدة⁽⁹⁷⁾ وأستعملها في الأنظمة البيولوجية لفهم آلية طرق النقل في الببتيدات خلال غشاء الخلايا من خلال تداخلها مع جزيئات الببتيدات⁽⁹⁸⁾. أن حجم أيونات عناصر اللانثينيدات وشحنتها مكنها من تكوين معقدات مستقرة بأعداد تناسقية عالية (10,8,6)⁽⁹⁹⁾، طبيعة هذا التآصر بأعداد تناسقية عالية لوحظ من خلال الدراسة التي أجراها الباحث (Kishor Arora)⁽¹⁰⁰⁾ وجماعته على 16 معقد لقاعدة شف لعناصر اللانثينيدات مشتقة من تكاثف 2-methyl-4-N,N-bis-2'-cyanoethyl aminobenzaldehyde مع aniline وثلاث مشتقات أخرى له وقد شخّصت المعقدات الناتجة بالتحليل الدقيق للعناصر وأطياف I.R ودراسة الطيف الالكتروني والعزوم المغناطيسية ودراسة TGA وأثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للبكتريا والفطريات.



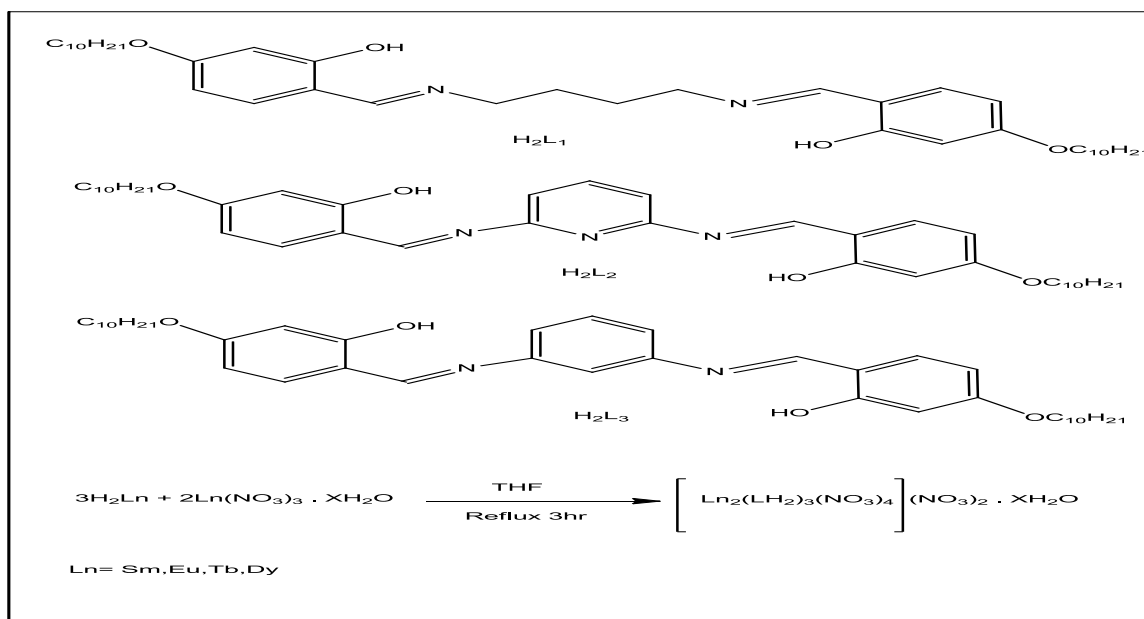
مخطط (10-1) معقدات عناصر اللانثينيدات لقاعدة شف مشتقة من 2-methyl-4-N,N-bis-2'-cyanoethyl

كذلك تمكن الباحث (Koen Binnemans)⁽¹⁰¹⁾ وجماعته من تحضير معقدات جديدة لقواعد شف ثنائية النواة لعناصر Sm و Nd و Gd من تكاثف 3,4,5- 3-formyl-4-hydroxyphenyl- tris(tetradecyloxy)benzoate مع 1,3- diamino-2-propanol ثم مع املاح عناصر اللانثيدات وقد شخّصت المركبات الناتجة بتقنيات FT-IR و ¹HNMR و XRD .



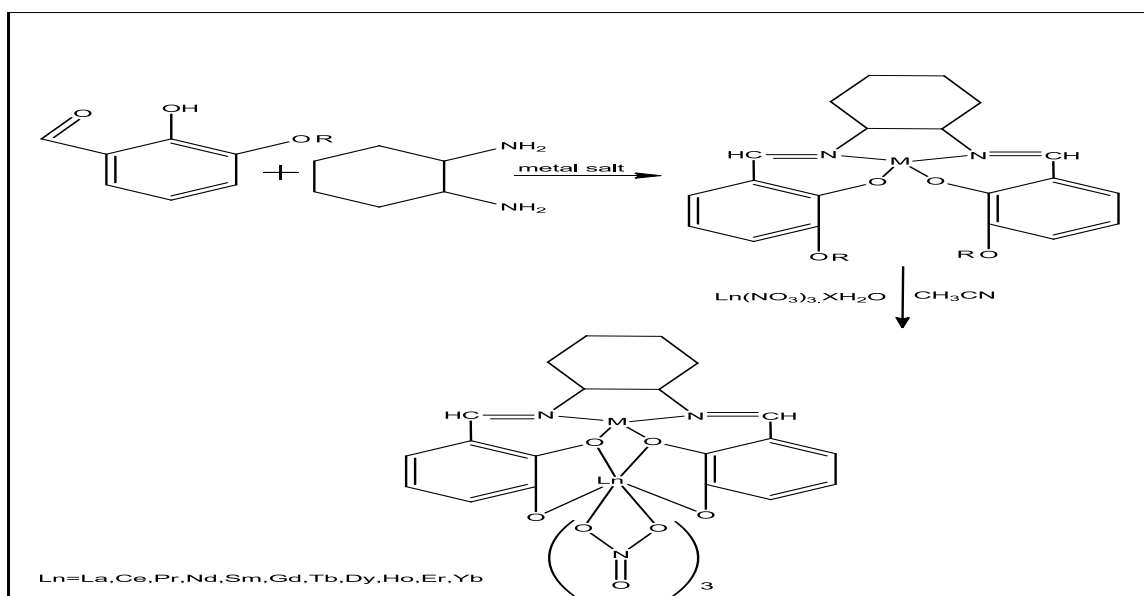
مخطط (11-1) تحضير معقدات لانثيدات ثنائية النواة مشتقة من 3,4,5- 3-formyl-4-hydroxyphenyl- tris(tetradecyloxy)benzoate

تمكن الباحثان (Pawan Raj Shakya , Chirika Shova Tamrakar)⁽¹⁰²⁾ من تحضير معقدات قواعد شف ثنائية النواة لعناصر Sm و Eu و Tb و Dy مشتقة من تكاثف N,N'-di-(4- decyloxysalicylidene)-1,4-diaminobutane ، ومشتقاته مع املاح النترات لعناصر اللانثيدات وقد شخّصت المركبات الناتجة بتقنيات FT-IR و ¹HNMR و Mass Spectra .



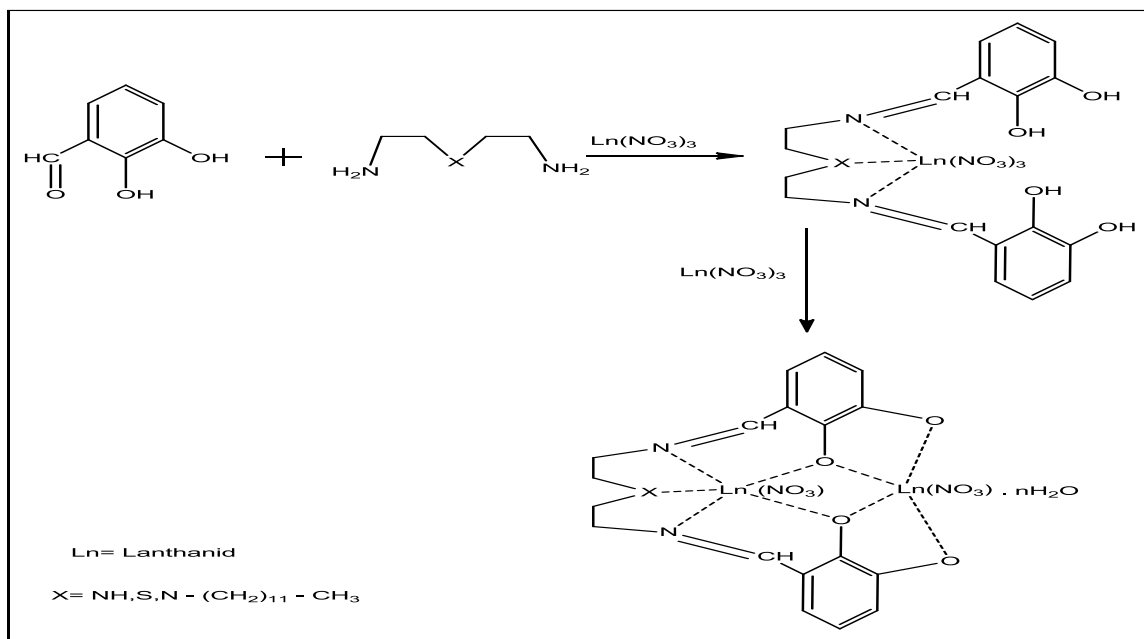
مخطط (12-1) تحضير معقدات لانثينيدات ثنائية النواة مشتقة من *N,N'*-di-(4-decyloxysalicylidene)-1,4-diaminobutane ومشتقاته

أستطاع الباحث (L.Dyers)⁽¹⁰³⁾ من تحضير وتشخيص معقدات قواعد شف ثنائية النواة غير متجانسة لأيونات عناصر اللانثينيدات مع أيونات عناصر النحاس والخرصين وتحديد التراكيب والهيئة الفراغية بأستعمال تقنيات الأشعة السينية X-ray و FT-I.R و UV-Vis و ESI .



مخطط (13-1) تحضير معقدات قواعد شف ثنائية النواة لعناصر اللانثينيدات مع عنصر النحاس والخرصين

كذلك تمكن الباحث (Casellato)⁽¹⁰⁴⁾ وجماعته من تحضير معقدات قواعد شف ثنائية النواة لعناصر اللانثيدات مشتقة من تكاثف 2,3-dihydroxybenzaldehyde مع N-2-(aminoethyl)ethan ومشتقاته ، وقد شخصت المركبات المحضرة بتقنيات FT-IR و ¹HNMR و X-ray و CHN.



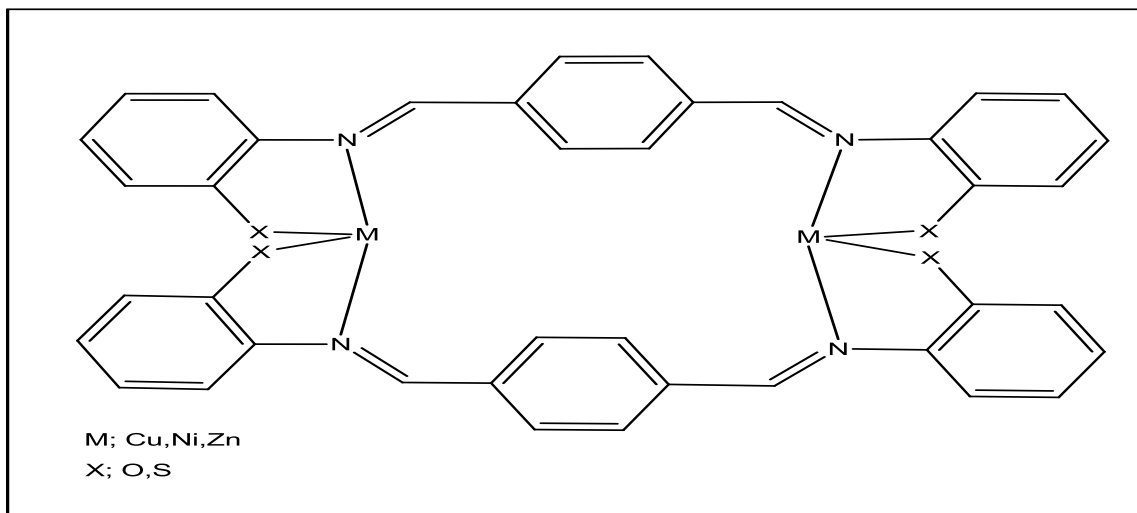
مخطط (14-1) تحضير معقدات اللانثيدات ثنائية النواة لقاعدة شف مشتقة من N-2-(aminoethyl)ethan

6-1 معقدات قواعد شف المشتقة من الترفنلديهايد:

لقد شغلت المركبات التناسقية

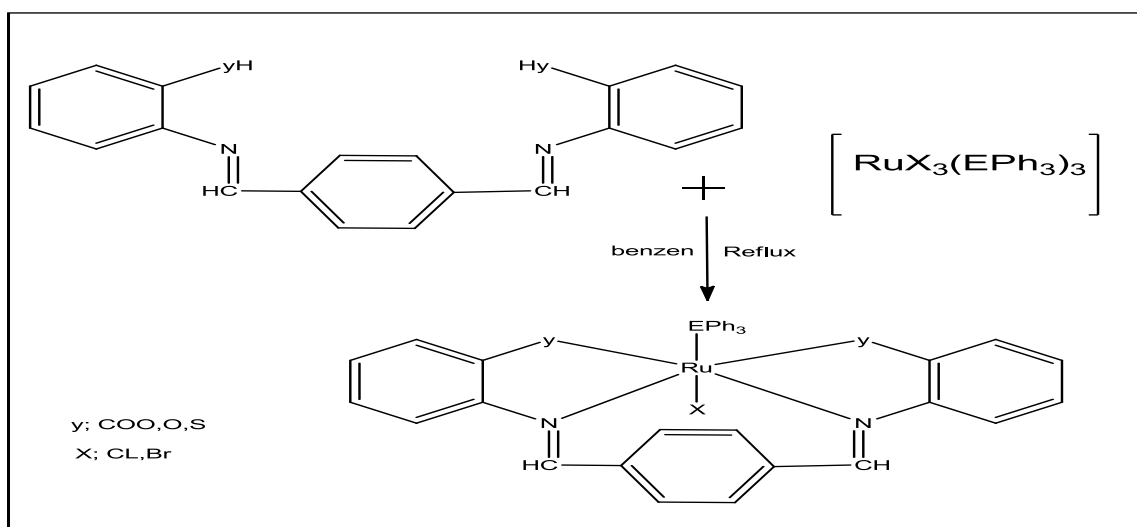
لقواعد شف المشتقة من الترفنلديهايد مجالا واسعا للدراسة في الكيمياء التناسقية⁽¹⁰⁵⁾ ، ووجد أن للمجموعات المعوضة في الترفنلديهايد لها تأثيرا كبيرا في صفات المعقدات التي تحضر من هذه المركبات⁽¹⁰⁶⁾.

تمكن الباحث (R.Pallikkavil)⁽¹⁰⁷⁾ وجماعته من تحضير معقدات لقواعد شف ثنائية النواة مشتقة من تفاعل Terephthalaldehyde مع 2-aminophenol و 2-aminothiophenol لعناصر Cu, Ni, Zn وقد شخصت الليكاندات والمعقدات الناتجة باستعمال تقنيات I.R. والتحليل الدقيق للعناصر و ¹HNMR و UV-Vis.



الشكل (15-1) معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من الترفنلديهايد مع 2-aminophenol

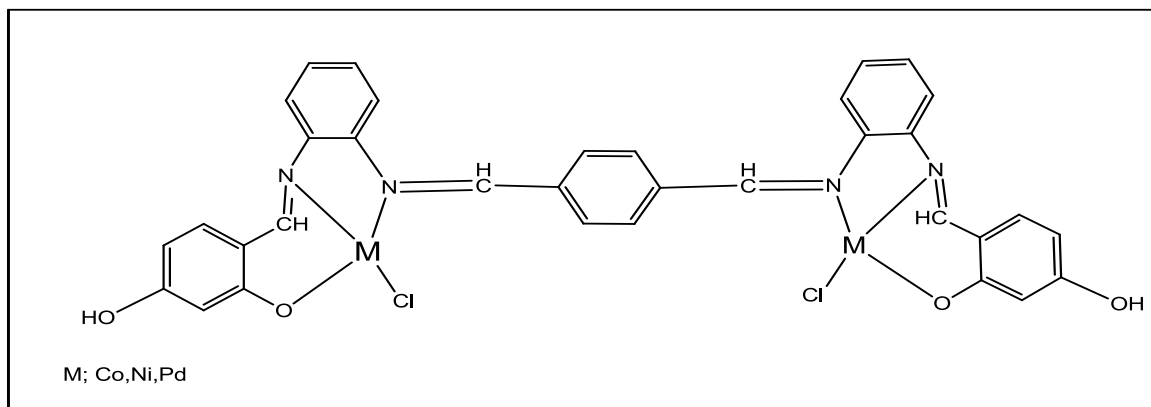
حضر الباحث (S.Arunachalam)⁽¹⁰⁸⁾ ثلاث معقدات لقاعدة شف أحادية النواة لعنصر الروثينيوم Ru مشتق من تفاعل Terephthalaldehyde مع 2-aminobenzoic acid و 5-aminophenol و 5-aminothiophenol وقد شخّصت المعقدات الناتجة بأستعمال تقنيات I.R والتحليل الدقيق للعناصر و ¹HNMR وأثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للبكتيريا .



مخطط (15-1) تحضير معقدات Ru لقاعدة شف مشتق من الترفنلديهايد و 2-aminobenzoic acid

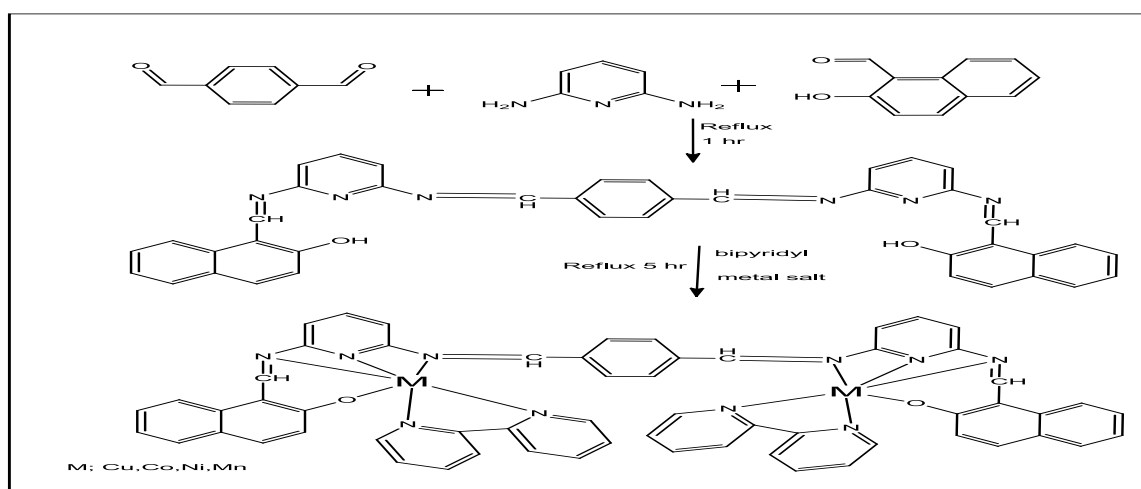
أستطاع الباحث (M.J.Mahmoud)⁽¹⁰⁹⁾ وجماعته من تحضير أربعة معقدات لقواعد شف ثنائية النواة مع عناصر Cu و Ni و Cu و pd مع 1,2-terephthalaldehyde مشتقة من

phenylenediamine 2,4-dihydroxybenzaldehyde وقد شخصت المركبات الناتجة بتقنيات FT-IR و $^1\text{H NMR}$ و UV-Vis و HPLC و قياسات الأمتصاصية المولارية وثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للبكتريا .



الشكل (16-1) معقدات قواعد شف ثنائية النواة مشتقة من الترفثالديهايد و 1,2-phenylenediamine

أستطاع الباحث (M.Usharani)⁽¹¹⁰⁾ وجماعته من تحضير سلسلة جديدة من معقدات قواعد شف ثنائية النواة مع عناصر Cu و Co و Mn و Ni الثنائية مشتقة من terephthaldehyde مع 2,6-2,2'bipyridyl. وقد شخصت المعقدات الناتجة بأستعمال تقنيات $^1\text{H NMR}$ و UV-Vis و I.R والحساسية المغناطيسية و ESR وقد ثبتت فعاليتها البيولوجية كمضادات للفطريات وبينت الدراسة الهيأت الفراغية ثنائي السطوح لتلك المعقدات .



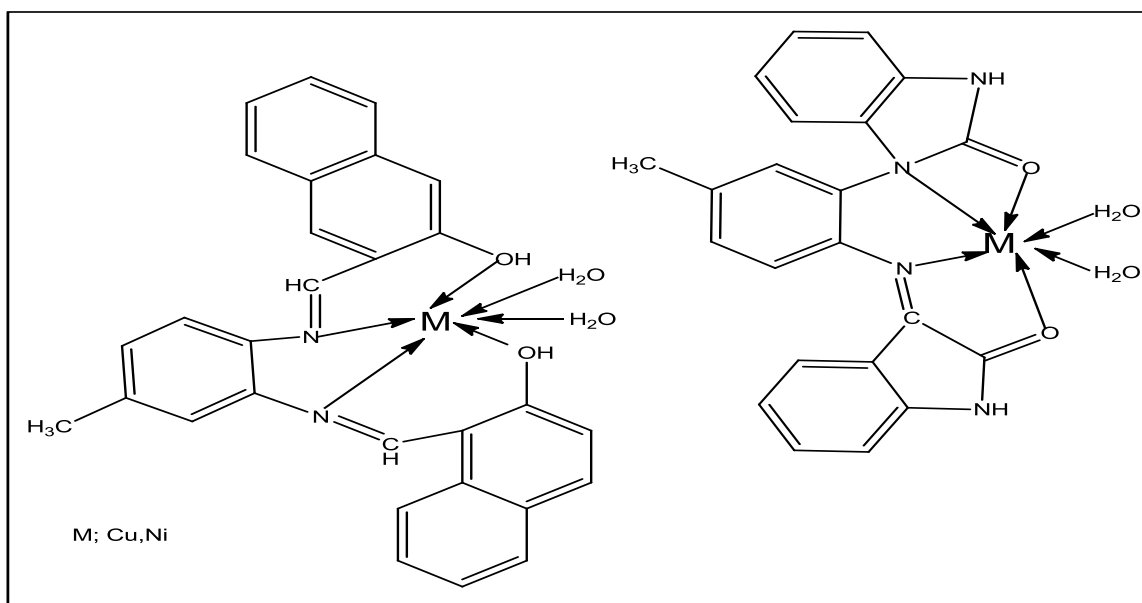
مخطط (16-1) تحضير معقدات قاعدة شف ثنائية النواة مشتقة من الترفثالديهايد

7-1 الفعالية البيولوجية لقواعد شف ومعداتها :

تمتلك قواعد شف ومعداتها مع

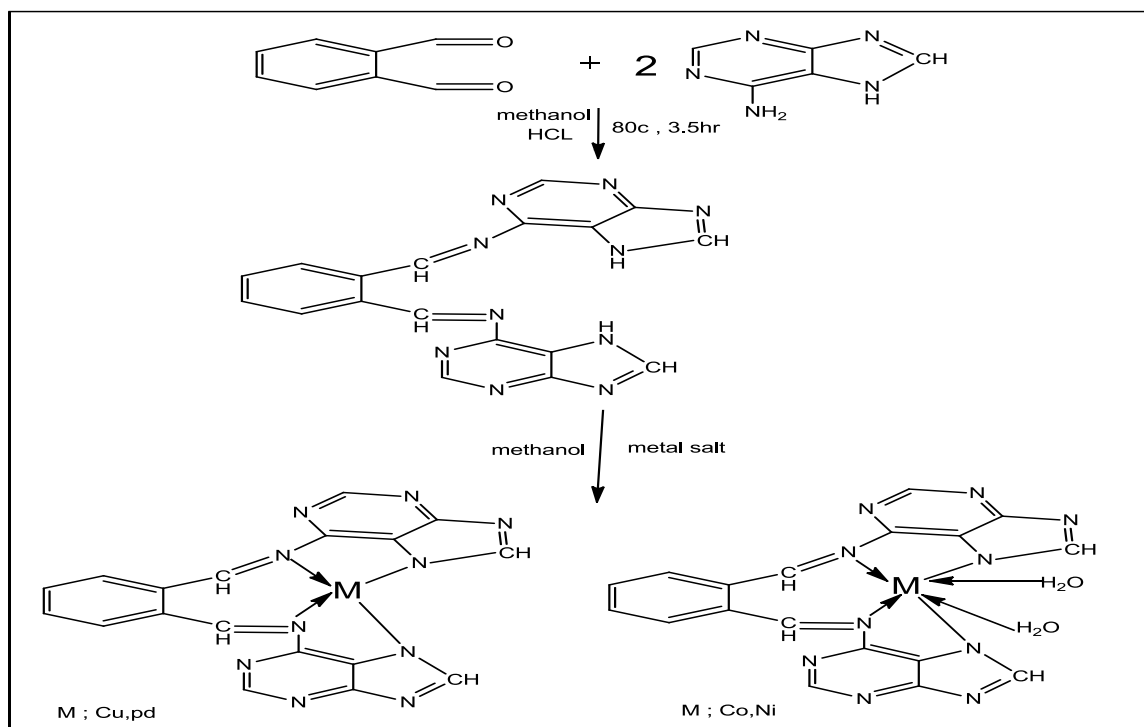
العناصر الانتقالية والانتقالية الداخلية فعالية بيولوجية كبيرة مما دعى العلماء والباحثين تحضير ودراسة هذه المركبات بنحو مستفيض وحضروا مركبات كثيرة منها وشخصت بتقنيات مختلفة وأثبت تأثيرها كمضادات لأنواع من الفطريات والبكتيريا⁽¹¹¹⁻¹¹⁶⁾ ، وأصبح التوجه في الفترة الأخيرة كبيرا في تحضير قواعد شف المضادة للسرطان^(117,118).

تمكن الباحثان (K.Babu and P.Amutha)⁽¹¹⁹⁾ من تحضير معقدتين من معقدات قواعد شف من مفاعلة 2-hydroxynaphthaldehyde مع 3-methyl-o-phenylenediamin و isatin لعنصري النحاس والنيكل ووجدوا أن المعقدتين يمتلكان فعالية دوائية ضد الملاريا والجراثيم والفطريات ومرض السل .



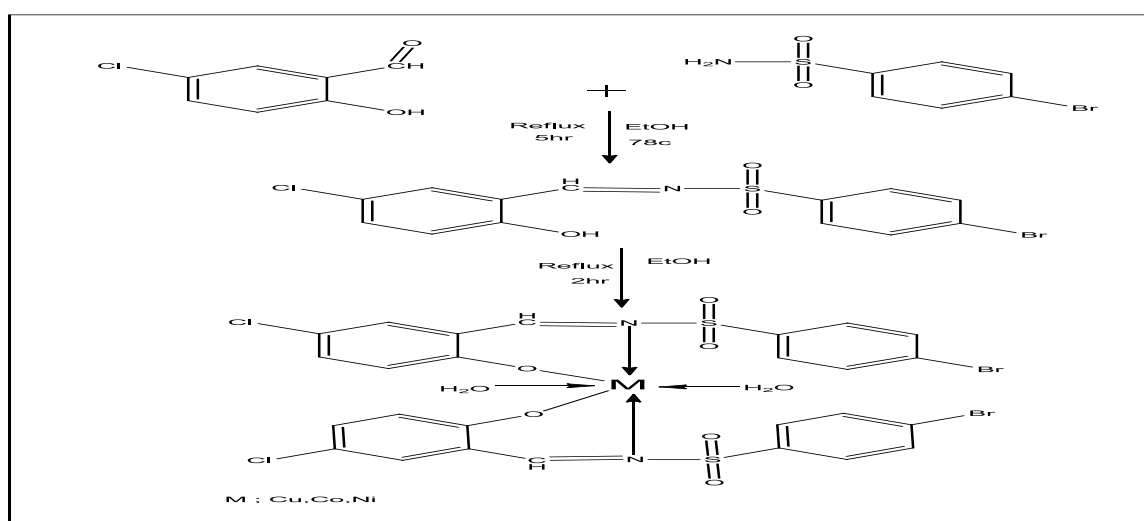
الشكل (17-1) معقدات قواعد شف ذات الفعالية البيولوجية ضد الملاريا والجراثيم والفطريات ومرض السل .

تمكن الباحث (H.Guguloth)⁽¹²⁰⁾ من تحضير ليكاندات جديدة لقواعد شف من تكاثف اورثو فتلديهايد مع بعض مشتقات الأمينات الأروماتية ثم حضر منها معقدات مع ايونات العناصر Pd,Rh,Ni,Co ولقد وجد أن كل من الليكاندات والمعدتات تمتلك فعالية بيولوجية مضادة للفطريات .



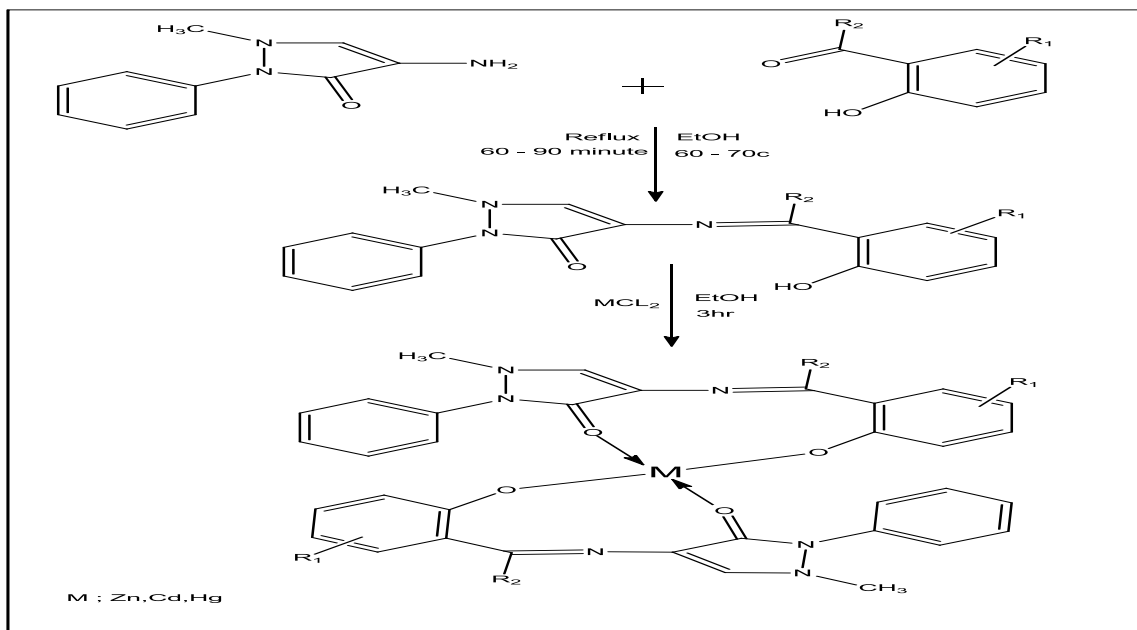
مخطط (17-1) تحضير ليكاندات قواعد شف ومعقداتها المضادة للفطريات من O- phthalaldehyde

تمكن الباحث (F.Khan)⁽¹²¹⁾ وجماعته من تحضير ليكاندات قواعد شف مع ايونات العناصر Cu Co, Ni من تكاثف 4-chloro-2-hydroxybenzaldehyde مع 4-bromobenzenesulfonamide وقد أثبتوا أن لها فعالية بيولوجية ضد أنواع من البكتريا .



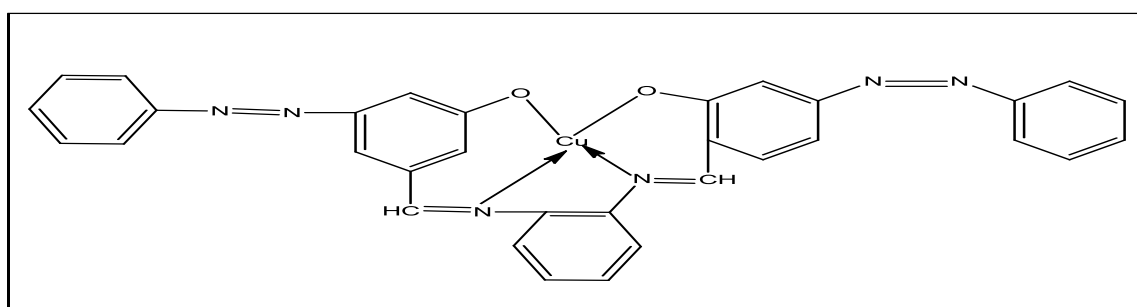
مخطط (18-1) تحضير قواعد شف ومعقداتها المضادة للبكتيريا مشتقة من 4-chloro-2-hydroxybenzaldehyde

حضر الباحث (J.J.Jadeja)⁽¹²²⁾ ليكاندات لقواعد شف ومعداتها مع ايونات عناصر Zn و Cd و Hg مشتقة من تكاثف 1,5-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-amine مع مشتقات salicylaldehyde وقد وجد أن الليكاندات والمعدات تمتلك فعالية بيولوجية ضد أنواع من البكتيريا والفطريات .



مخطط (19-1) تحضير قواعد شف ومعداتها المضادة للبكتيريا والفطريات من 1,5-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-amine

تمكن الباحثان (R.Zayyan, H.Aliyu)⁽¹²³⁾ من تحضير قاعدة شف من تكثيف Benzeneazosalicylaldehyde مع O-Phenylenediamine وتحضير منها معد للنحاس ولقد أثبتا أن الليكاند والمعد لهما فعالية بيولوجية ضد البكتيريا والفطريات .



الشكل (18-1) معد النحاس لقاعدة شف مضاد للبكتيريا والفطريات مشتق من Benzeneazosalicylaldehyde

10-1 الحساسية المغناطيسية : Magnetic susceptibility

تعتبر الحساسية المغناطيسية عن مدى تأثير المادة حينما توضع في مجال مغناطيسي وتمثل الحساسية المغناطيسية الحجمية بالرمز X_μ والذي يعبر عنه بالعلاقة :

$$M = X_\mu H$$

حيث ان M تمثل مغناطيسية المادة وتقاس بالأمبير لكل متر و H تمثل قوة المجال المغناطيسي وتقاس بوحدات M نفسها . تعد الحساسية المغناطيسية كمية غير متجهة في التطبيقات الكيميائية لذلك يمكن اعتبار الحساسية المغناطيسية من الكميات المهمة والتي يعبر عنها بالعلاقة :

$$X_{mol} = M_{x\mu} / \rho$$

- أستطاع العالم الفرنسي لانكفين اثبات ما أفترضه العالم كوري حول العزم المغناطيسي للمواد
- 1- المواد البارامغناطيسية كل ذرة فيها تعتبر مغناطيس صغير ويجب أن تملك عزم مغناطيسي .
 - 2- العزوم المغناطيسية يمكن أن تصطف مع بعضها البعض بوجود مجال مغناطيسي وتسمى هذه المواد بالفيرومغناطيسية أو عدم امكانية تداخلها مع بعضها وتسمى في هذه الحالة بالمواد المخففة مغناطيسيا .
 - 3- عند غياب المجال المغناطيسي الخارجي يؤدي الى عدم أنتظام الذرات وبالتالي عدم وجود محصلة مغناطيسية لها .
 - 4- عند زيادة الطاقة الحرارية تتأثر المغناطيسية نتيجة لتأثير درجة الحرارة على اصطفاف العزوم المغناطيسية باتجاه المجال المغناطيسي .
- ومن هذه الفرضيات أمكن صياغة المعادلة التالية :

$$\mu_{eff} = (3K/NB^2)^{1/2} \times (N_A \cdot T)^{1/2}$$

حيث أن N_A عدد افكادرو ، B مغنيتون بور ، K ثابت بولتزمان . وعند التعويض عن قيم الثوابت في المعادلة الأخيرة نحصل على العلاقة :

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{N_A T_B} \cdot M$$

ان العزم المغناطيسي لمعقدات العناصر الانتقالية التي تمتلك الكترون واحد أو اكثر يعتمد على حاصل جمع العزم الزاوي الأوربتالي L والبرمي S للألكترونات المنفردة . يمكن ايجاد العزم المغناطيسي لأيونات السلسلة الانتقالية الأولى من خلال العلاقة :

$$\mu_{eff} = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)} \text{ B.M}$$

L يمثل عدد الكم للزخم الزاوي الأوربتالي ، S يمثل عدد الكم اليرم . في بعض الأحيان تعتمد قيمة العزم المغناطيسي على الحركة اليرمية فقط في حالة كون L يأخذ القيمة صفر (عدم وجود مساهمة أوربتالية) لذلك تصبح المعادلة السابقة

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{4S(S+1)} \text{ B.M}$$

ويمكن كتابة المعادلة الأخيرة بالشكل التالي :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ B.M}$$

n يمثل عدد الإلكترونات المنفردة . يمكن الاستفادة من المعادلة الأخيرة في حساب قيمة العزم المغناطيسي نظريا .

11-1 الهدف من الدراسة : The aim of Study

- 1-تحضير ثلاثة ليكاندات لقواعد شف مشتقة من الترفتلدهايد
- 2-تحضير معقدات ثنائية النواة لليكاندات المحضرة مع بعض عناصر السلسلة الأنتقالية الأولى وبعض من عناصر اللانثينيدات .
- 3-تشخيص الليكاندات ومعقداتها بتقنيات Mass Spectra و C.H.N و UV-VIS و FT-I.R و ^1H NMR والحساسية المغناطيسية .
- 4-تعيين الهيئة الفراغية للمعقدات المحضرة .

الفصل الثاني

الجزء العملي

Experimental Part

1-2 : المواد الكيميائية: Chemical Materials

جدول (1-2) : المواد الكيميائية المستخدمة

النقاوة %	الشركة المجهزة	المادة الكيميائية	التسلسل
98	TCI	Terephthaldehyde	1
99	TCI	o-Vanillin	2
98	TCI	o- phenylen diamine	3
98	TCI	2-Hydroxy-1- naphthaldehyde	4
98	Aldrich	1,8-naphthalindiamine	5
99	B.D.H	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6
99	B.D.H	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7
99	B.D.H	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8
99	B.D.H	$\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9
99	B.D.H	Glacial acetic acid	10
100	HAYMAN	Methanol	11
100	HAYMAN	Ethanol	12
98	B.D.H	Dimethylsulfoxide	13
99	B.D.H	Tetra hydro furan	14
99	B.D.H	Dimethylforamide	15

2-2 : الأجهزة المستخدمة : Equipments and Apparatus

1-2-2 - جهاز قياس مطيافية الأشعة تحت الحمراء (I.R Spectrophotometer)

أستخدم جهاز من نوع Bruker FTIR affinity Spectrometer (Shimadzu) Japan و Bruker لقياس أطيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها المحضرة ضمن المدى $200-4000\text{ cm}^{-1}$ باستخدام قرص (KBr , CsI) في قسم الكيمياء ، كلية العلوم / جامعة ذي قار .

2-2-2 جهاز مطيافية الأشعة المرئية/ فوق البنفسجية (U.V-Visible Spectrophotometer)

أستخدم جهاز من نوع Germany – PG(T60UV) لقياس أطيف الليكاند في قسم الكيمياء ، كلية العلوم / جامعة ذي قار . اما المعقدات فتم قياس أطيفها في جامعة طهران / ايران .

3-2-2 - جهاز التوصيلية الكهربائية المولارية (Molar Electrical conductivity)

سجلت التوصيلية الكهربائية لجميع المعقدات المحضرة بواسطة جهاز (Electro conductivity Meter CDM 83) . بقطب من البلاتين وكان ثابت الخلية المستخدم 1cm بدرجة حرارة الغرفة وتمت القياسات في قسم الكيمياء ، كلية العلوم / جامعة ذي قار .

4-2-2 - جهاز الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($^1\text{H-NMR Spectrophotometer}$)

سجلت أطيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاندات المحضرة بواسطة جهاز من نوع Bruker 500 MHz باستخدام المذيب $\text{d}_6\text{-DMSO}$ والمرجع TMS جامعة طهران / ايران .

5-2-2 - جهاز قياس أطيف الكتلة (Mass Spectrophotometer)

سجلت أطيف الكتلة للمعقدات باستخدام جهاز MS Model: 5975C VL MSD with Tripe-Axis Detector ، وبطاقة مقدارها 70e.v ، جامعة كاشان / ايران .

6-2-2 - جهاز التحليل الدقيق للعناصر C.H.N (Elemental Analysis)

تم تقدير نسبة العناصر النيتروجين والكربون والهيدروجين لليكاندات ومعقداتها باستخدام جهاز من نوع Model: Eager 300 for EA1112 ، CHNS-96-4-[122]-S₂₀ جامعة طهران / ايران

7-2-2 - جهاز قياس الحساسية المغناطيسية (Magnetic susceptibility)

تم قياس العزوم المغناطيسية لجميع المعقدات المحضرة بواسطة جهاز Balance Magnetic Susceptibility جامعة صنعت شريفي / ايران .

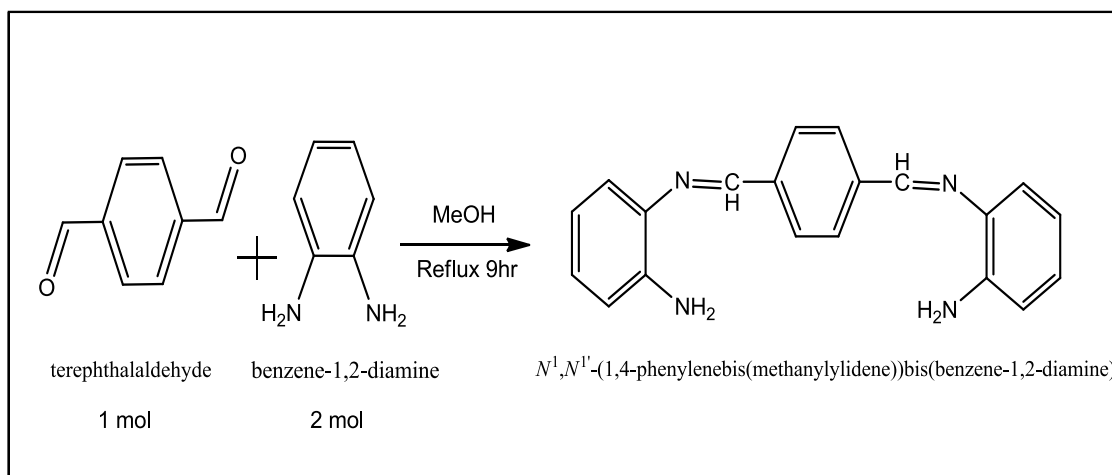
3-2 طرائق التحضير Preparation of methods

1-3-2 تحضير الليكاندات (قواعد شف) Preparation of Schiff Bases

1-1-3-2 تحضير الليكاند الأول (L₁) :

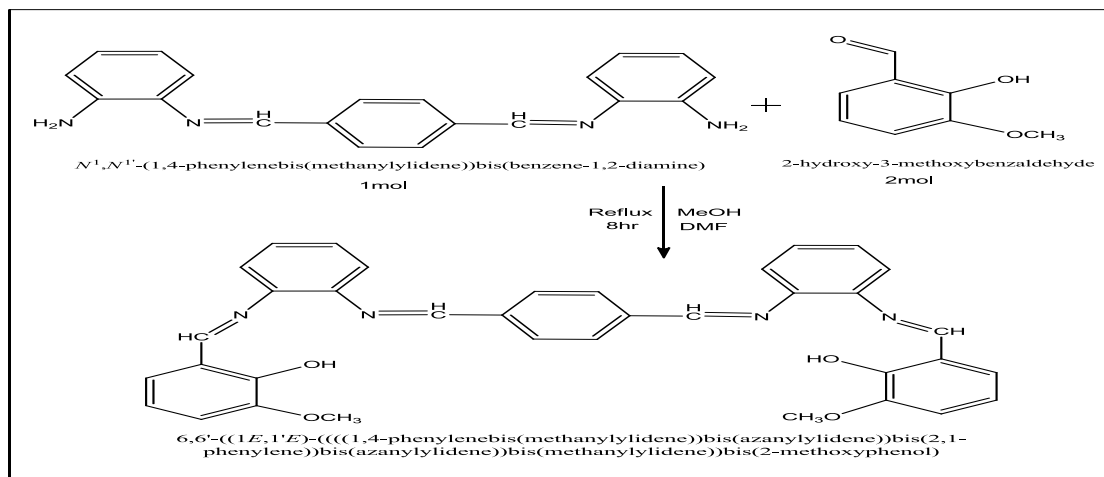
6,6'-((1E,1'E)-(((1,4-Phenylenebis (methanylylidene)) bis(azanylylidene)) bis(2,1- phenylene))bis(azanylylidene bis(methanylylidene) bis(2- methoxyphenol)

في دورق زجاجي سعة 250ml تم مزج (0.01mol) من الترفثلدليهايد المذاب في 20ml من الميثانول والمضاف اليه (5) قطرات من حامض الخليك الثلجي وبنحو تدريجي مع التحريك مع (0.02mol , من أورثو- فنلين ثنائي الأمين المذاب في 20ml من الميثانول وسخن المزيج أرجاعيا لمدة (9 hr) مع التحريك المستمر حيث تم متابعة التفاعل باستخدام TLC . وبعد أنتهاء التفاعل ترك المزيج لفترة بدرجة حرارة الغرفة بعدها رشح وجفف وأعيدت بلورته باستخدام الميثانول المطلق .



بعد ذلك وضع في دورق زجاجي دائري سعة 250ml وضع (0.002mol) من أورثو فاينلين المذاب في 15ml من الميثانول والمضاف اليه (5) قطرات من حامض الخليك الثلجي بشكل تدريجي مع التحريك مع (0.001mol) N¹,N¹'-(1,4-Phenylenebis(methanylylidene) bis(benzene-1,2-diamine) المذاب في 15ml من الميثانول مع بضع قطرات من DMF ثم

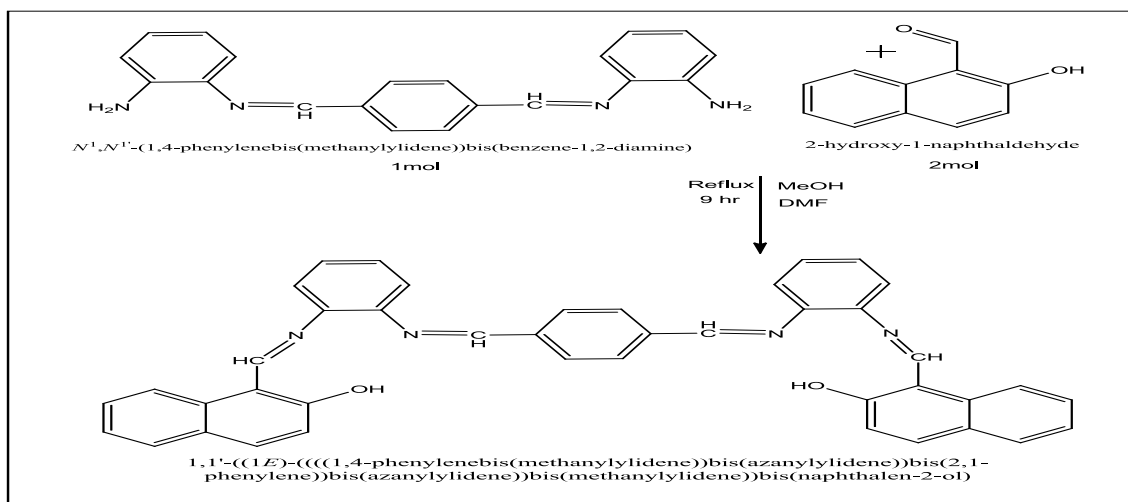
سخن المزيج أرجاعيا ولمدة (8hr) وتم متابعة التفاعل بأستخدام TLC وبعد أنتهاء التفاعل ترك الناتج لمدة بدرجة حرارة الغرفة وبعدها رشح الراسب وجفف وأعيد بلورته بالميثانول المطلق .



2-1-3-2 تحضير الليكاند الثاني (L₂):

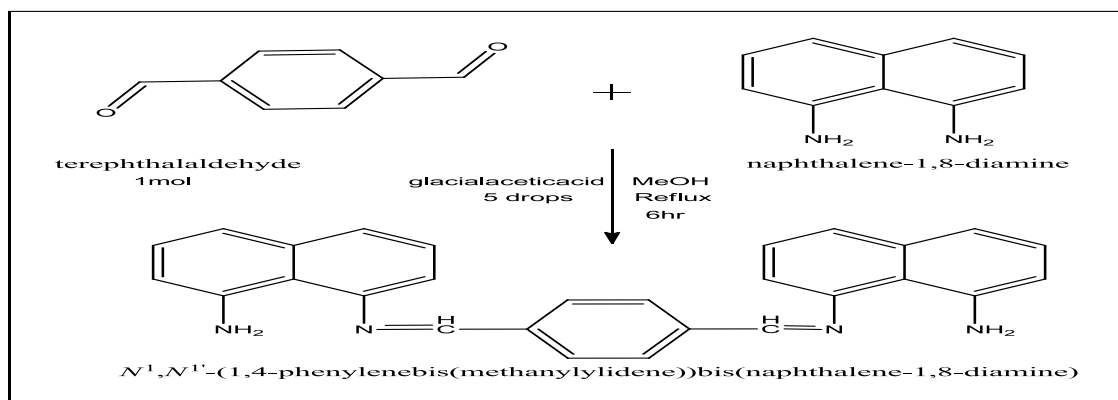
1,1'-((1*E*)-((((1,4-phenylenebis (methanylylidene)) bis(azanylylidene)) bis (2,1- phenylene))bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(naphthalene-2-ol)

في ورق زجاجي دائري سعة 250ml وضع (0.002mol) من 2- هيدروكسي نفتالديهايد المذاب في 15ml من الميثانول والمضاف اليه (5) قطرات من حامض الخليك الثلجي بنحو تدريجي مع التحريك مع (0.001mol) *N*¹,*N*^{1'}-(1,4-Phenylenebis (methanylylidene))bis(benzene-1,2-diamine) (المركب المحضر في الخطوة الأولى) المذاب في 15ml من الميثانول مع بضع قطرات من DMF ثم سخن المزيج أرجاعيا مع التحريك المستمر ولمدة (9hr) وتم متابعة التفاعل بأستخدام TLC وبعد أنتهاء التفاعل ترك الناتج لمدة بدرجة حرارة الغرفة وبعدها رشح الراسب وجفف وأعيد بلورته بالميثانول المطلق .

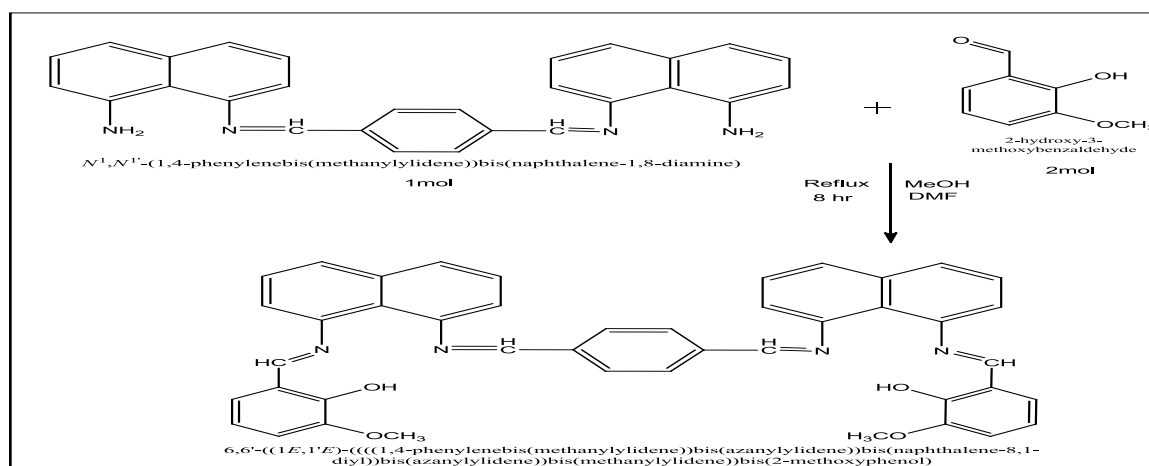
3-1-3-2 تحضير الليكاند الثالث (L_3) :

6,6'-((1*E*,1'*E*)-((((1,4-phenylenebis(methanylylidene))bis(azanylylidene))bis(naphthalene-8,1-diyl))bis(azanylylidene))bis(methanylylidenebis(2-methoxyphenol

في دورق زجاجي سعة 250ml تم مزج (0.01mol) من الترفثلديهايد المذاب في 20ml من الميثانول والمضاف اليه (5) قطرات من حامض الخليك الثلجي وبنحو تدريجي مع التحريك مع (0.02mol) من نفتالين-1و8-ثنائي الأمين المذاب في 20ml من الميثانول وسخن المزيج أرجاعيا لمدة (6 hr) مع التحريك المستمر حيث تم متابعة التفاعل بأستخدام TLC . وبعد أنتهاء التفاعل ترك المزيج لفترة بدرجة حرارة الغرفة بعدها رشح وجفف وأعيدت بلورته بأستخدام الميثانول المطلق



بعد ذلك وضع في دورق زجاجي دائري سعة 250ml وضع (0.002mol) من أورثو فاينلين المذاب في 15ml من الميثانول والمضاف اليه (5) قطرات من حامض الخليك الثلجي مع (0.001mol من المركب $N^1,N^{1'}-(1,4\text{-phenylenebis(methaylylidene)) bis(napht}$ $halene-1,8-diamin)$ المذاب في 15ml من الميثانول وبضع قطرات من DMF ثم سخن المزيج أرجاعيا مع التحريك المستمر ولمدة (8hr) ، وبعد أنتهاء التفاعل ترك المزيج لمدة في درجة حرارة الغرفة وبعدها رشح وجفف وأعيدت بلورته باستخدام الميثانول المطلق .



جدول (2-2) بعض الخواص الفيزيائية لقواعد شف المحضرة

Symbol	Formula	M.Wt	Colour	m.p C°	Rf	Yield %
P ₁	C ₂₀ H ₁₈ N ₄	314	اصفر غامق	195	0.68	85
L ₁	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₄	582	اصفر فاتح	238	0.71	78
L ₂	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₂	622	برتقالي غامق	233	0.79	74
P ₂	C ₂₈ H ₂₂ N ₄	414	بني غامق	189	0.66	91
L ₃	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ O ₄	682	بني فاتح	241	0.81	80

2-3-2 تحضير معقدات العناصر الانتقالية واللانثينيدات :

Preparation of transition metals and Lanthanides complexes

في دورق زجاجي دائري سعة 100ml مجهز بمكثف تم مزج (0.0004mol) من الليكاندات التي حضرت في الفقرات (1-2-3) والمذابة في (20ml) من THF مع (0.0008mol) من أملاح العناصر (CuCl₂.2H₂O , NiCl₂.6H₂O , SmCl₃.6H₂O, CeCl₃.6H₂O) والمذابة في (10ml) من الأيثانول الساخن حيث اضيفت املاح الفلزات بصورة تدريجية وقطر المزيج أرجاعيا وبأزمان متفاوتة لمدة (2-4.5hr) وتم متابعة التفاعل باستخدام TLC . وبعد انتهاء التفاعل برد المزيج ثم رشح وغسل عدة مرات بالأيثانول المطلق وترك لمدة (48hr) ليجف .

جدول (3-2) اوزان ايونات العناصر والليكاندات المستخدمة في التحضير

No.	Salt	Wt.	Ligand	Wt.
1	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.13	L_1	0.23
2	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.18	L_2	0.24
3	$\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.29	L_3	0.27

جدول (4-2) بعض الخواص الفيزيائية للمعقدات المحضرة

Symbol	Formula	Colour	Tim of R.hr	Rf	m.p C°	Yield %
$\text{L}_1\text{-Cu}$	$[\text{Cu}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_2]$	اخضر فاتح	2	0.71	288	80
$\text{L}_1\text{-Sm}$	$\text{Sm}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ابيض	4	0.82	315	62
$\text{L}_2\text{-Ni}$	$[\text{Ni}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$	بني فاتح	3	0.74	298	74
$\text{L}_2\text{-Ce}$	$[\text{Ce}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	اصفر غامق	4.5	0.77	300	72
$\text{L}_3\text{-Ni}$	$[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_4]$	بني فاتح	2.5	0.87	275	78
$\text{L}_3\text{-Sm}$	$[\text{Sm}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	احمر فاتح	3.5	0.85	282	60
$\text{L}_3\text{-Cu}$	$[\text{Cu}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_2]$	اخضر	2.5	0.68	291	85
$\text{L}_3\text{-Ce}$	$[\text{Ce}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$	بني غامق	4	0.69	286	66

4-2 الدراسة الطيفية ودراسة الاتحاد العنصري للمعقدات :

1-4-2 أطيف الأشعة المرئية – فوق البنفسجية :

حضرت محاليل بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) (0.02 g) من معقد الليكاند الأول مع عنصري النحاس والسامريوم المذابة في DMF واخذ حجم 1ml منها وسجلت لها اطيف الامتصاص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية .

2-4-2 تحديد النسب الجزيئية للمعقدات المحضرة باستخدام طريقة جوب :

حضرت محاليل بتركيز ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) لكل من الليكاند والفلزات وبأحجام مختلفة مع بقاء الحجم الكلي ثابتا وقيست الامتصاصية لكل محلول عند الطول الموجي الخاص بكل معقد .

5-2 قياسات التوصيلية الكهربائية المولارية :

تم قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات المحضرة والمذابة في DMF عند تركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، وبدرجة حرارة 25°C .

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

Results and Discussion

1-3 تشخيص المركبات المحضرة :

لقد شخّصت جميع الليكاندات ومعقداتها المحضرة طبقاً لنتائج أطياف تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والتحليل الدقيق للعناصر وطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون وطيف الكتلة والحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية.

1-1-3 التحليل الدقيق للعناصر : Elemental microanalysis

تستعمل هذه التقنية لتشخيص المركبات المحضرة من خلال حساب نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين فيها . وتم استخدام هذه التقنية لليكاندات ومعقداتها المحضرة لمعرفة نسب العناصر الثلاثة عملياً ومدى تطابقها مع النسب المئوية المحسوبة نظرياً ، إذ وجد أنها متقاربة مما يدعم الصيغة الجزيئية المقترحة وحسب الجدول (1-3)

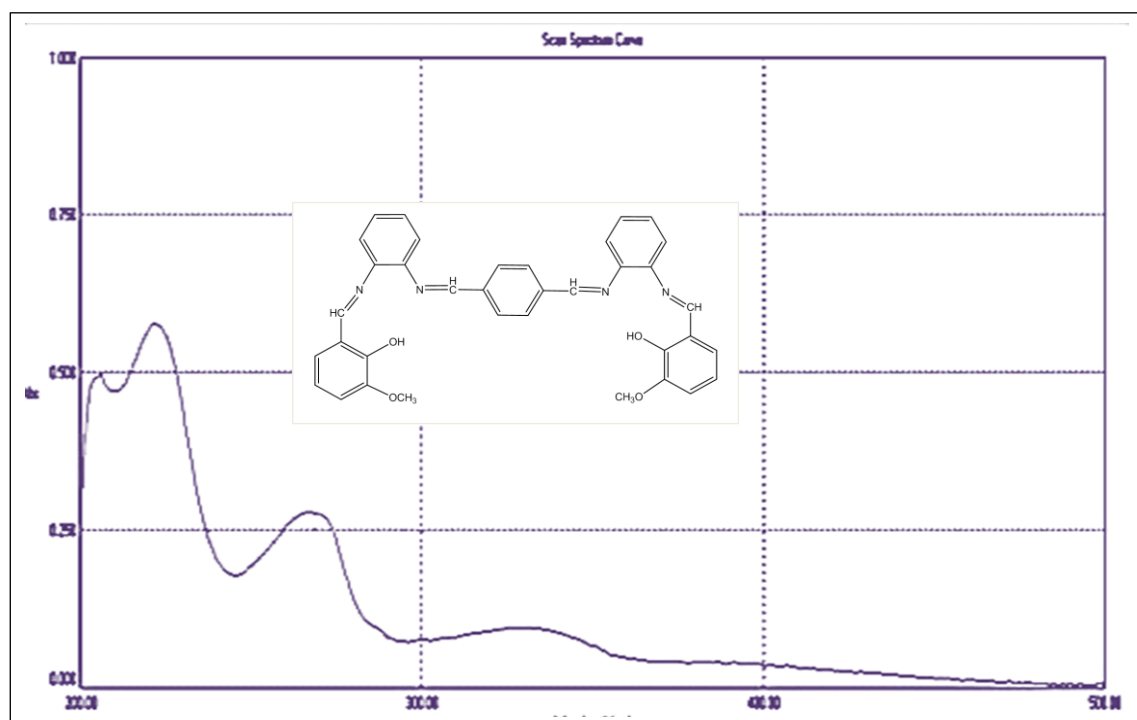
الجدول (1-3) بيانات التحليل الدقيق للعناصر لليكاندات ومعقداتها المحضرة

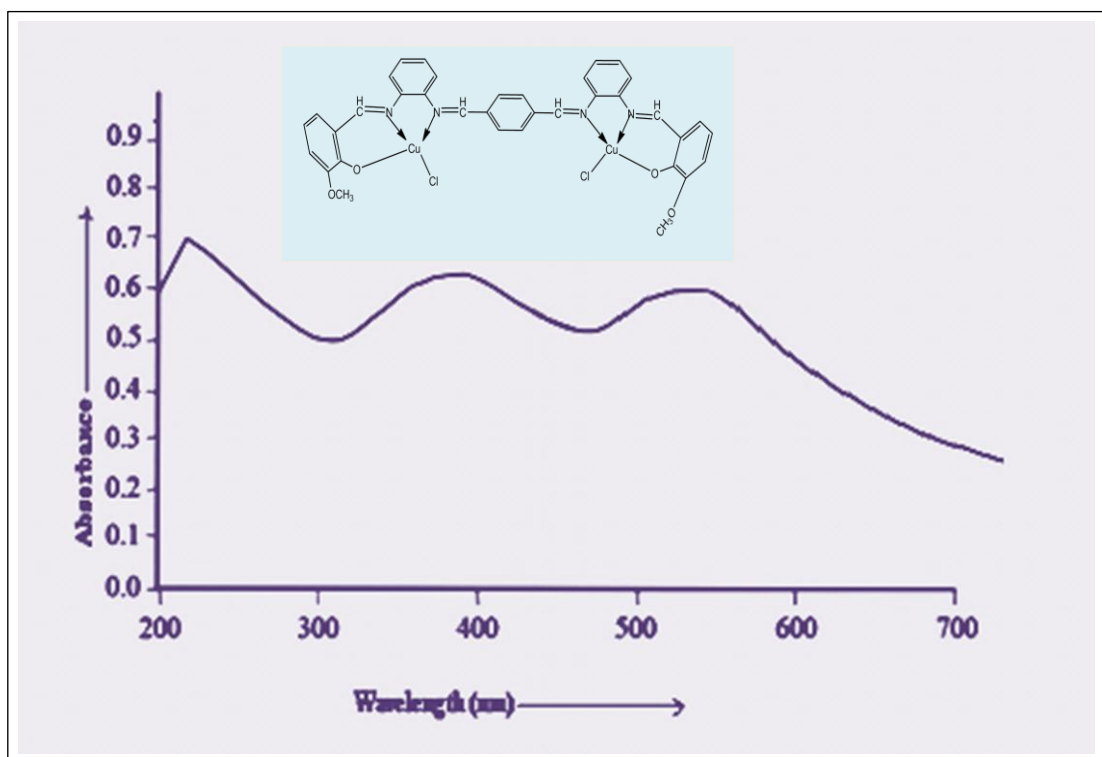
ت	رمز المركب	الصيغة الجزيئية	الوزن الجزيئي	C% نظري (العملي)	H% نظري (العملي)	N% نظري (العملي)
1	L ₁	C ₃₆ H ₃₀ N ₄ O ₄	582	74.22 (74.41)	5.15 (5.29)	9.62 (9.47)
2	L ₁ -Cu	[Cu ₂ (L ₁)Cl ₂]	779	55.45 (55.31)	3.85 (3.79)	7.18 (7.12)
3	L ₁ -Sm	[Sm ₂ (L ₁)Cl ₄ .4H ₂ O]	1095	39.45 (39.78)	3.28 (3.19)	5.11 (5.16)
4	L ₂	C ₄₂ H ₃₀ N ₄ O ₂	622	81.02 (81.25)	4.82 (5.00)	9.00 (8.91)
5	L ₂ -Ni	[Ni ₂ (L ₂)Cl ₂]	809	62.29 (62.11)	3.46 (3.62)	6.92 (7.08)
6	L ₂ -Ce	[Ce ₂ (L ₂)Cl ₄ .4H ₂ O]	1115	45.20 (44.87)	3.22 (3.29)	5.02 (5.12)
7	L ₃	C ₄₄ H ₃₄ N ₄ O ₄	682	77.41 (77.70)	4.98 (5.19)	8.21 (8.33)
8	L ₃ -Ni	[Ni ₂ (L ₃)Cl ₄]	940	56.17 (56.01)	3.61 (3.55)	5.95 (6.11)
9	L ₃ -Sm	[Sm ₂ (L ₃)Cl ₄ .2H ₂ O]	1159	45.55 (45.11)	3.10 (3.24)	4.83 (4.75)
10	L ₃ -Cu	[Cu ₂ (L ₃)Cl ₂]	879	60.06 (60.45)	3.86 (3.92)	6.37 (6.28)
11	L ₃ -Ce	[Ce ₂ (L ₃)Cl ₄ .4H ₂ O]	1175	44.93 (45.39)	3.40 (3.59)	4.76 (4.62)

2-1-3 الدراسة الطيفية : Spectroscopic Study

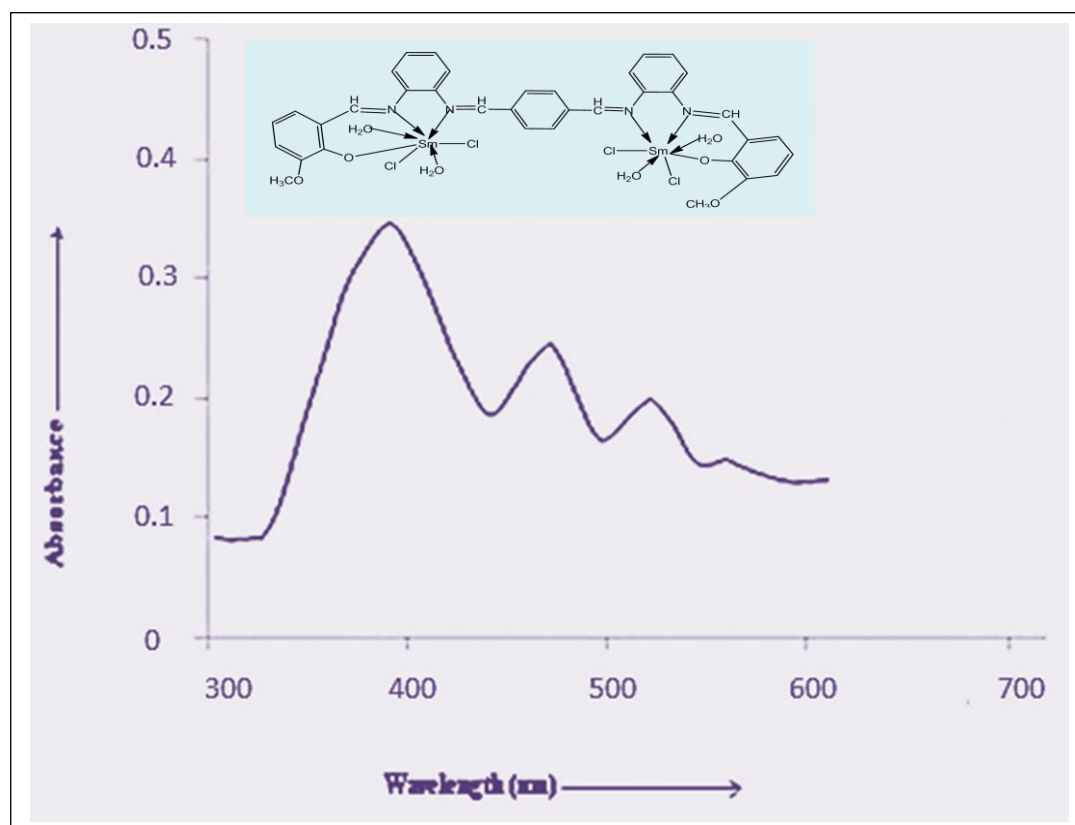
3-1-2-1 3-1-2-1 اطياف الاشعة المرئية و فوق البنفسجية : Ultraviolet - Visible Spectra

بينت الاشكال (3-1) و (3-2) و (3-3) طيف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند L_1 ومعقداته مع عنصري السامريوم والنحاس حيث أظهر طيف الليكاند حزمتي امتصاص عند (280nm, 235nm) تعود الى الانتقال الألكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) وحزمة امتصاص عند (345nm) تعود الى الانتقال الألكتروني ($n \rightarrow \pi^*$). بينما معقد النحاس مع الليكاند أظهر ثلاث حزم امتصاص عند (225 nm , 351nm, 540nm) ومعقد السامريوم أظهر أربع حزم امتصاص عند (380, 460, 520, 560) nm تعود الى الانتقال الألكتروني ($\pi \rightarrow \pi^*$) انتقال الشحنة (M-L) بين الليكاند والفلز مما يؤكد تكون المعقدات⁽¹²⁴⁾. ومن خلال المقارنة بين اطياف الأمصاص لمعقد النحاس ومعقد السامريوم لوحظ ان اطياف الأمصاص لمعقد السامريوم 4f تتميز بكونها اطياف حادة وضعيفة الشدة بعكس معقدات عناصر السلسلة الانتقالية الأولى التي تكون عريضة وعالية الشدة وسبب ذلك يعود الى ان مدارات 4f للانتقيدات تكون محجوبة عن المجالات الخارجية لذلك لا تتأثر بالليكاند ولا بالمذيب ، اما في المعقدات العناصر الانتقالية فأن مدارات 3d الخارجية تتأثر بكل من الليكاند والمذيب .

الشكل (1-3) طيف امتصاص المنطقة المرئية وفوق البنفسجية لليكاند L_1



الشكل (2-3) طيف امتصاص المنطقة المرئية وفوق البنفسجية لمعقد $L_1\text{-Cu}$



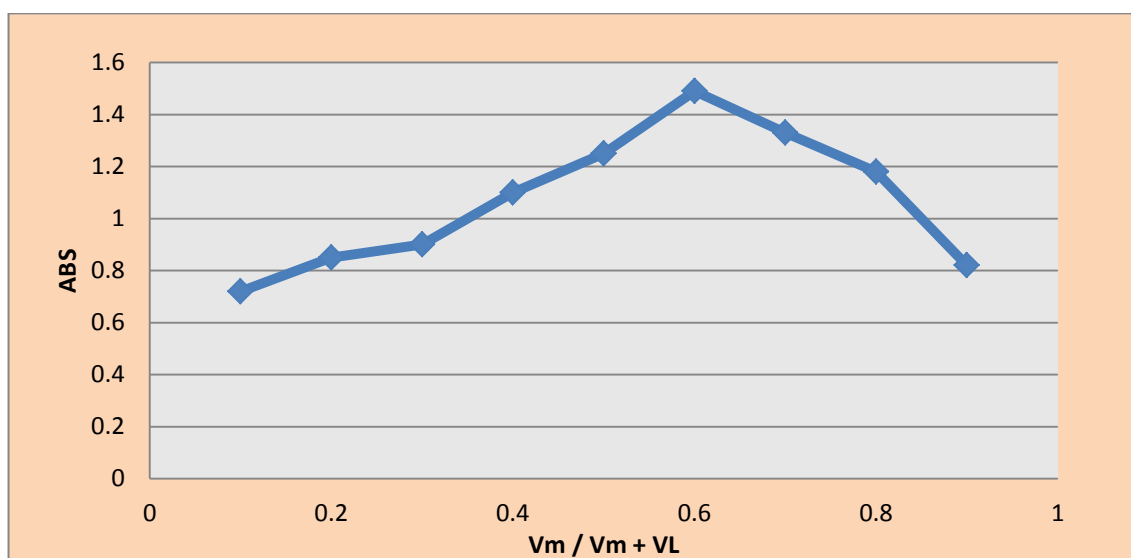
الشكل (3-3) طيف امتصاص المنطقة المرئية وفوق البنفسجية لمعقد $L_1\text{-Sm}$

2-2-1-3 دراسة تحديد النسب الجزيئية للمعقدات :

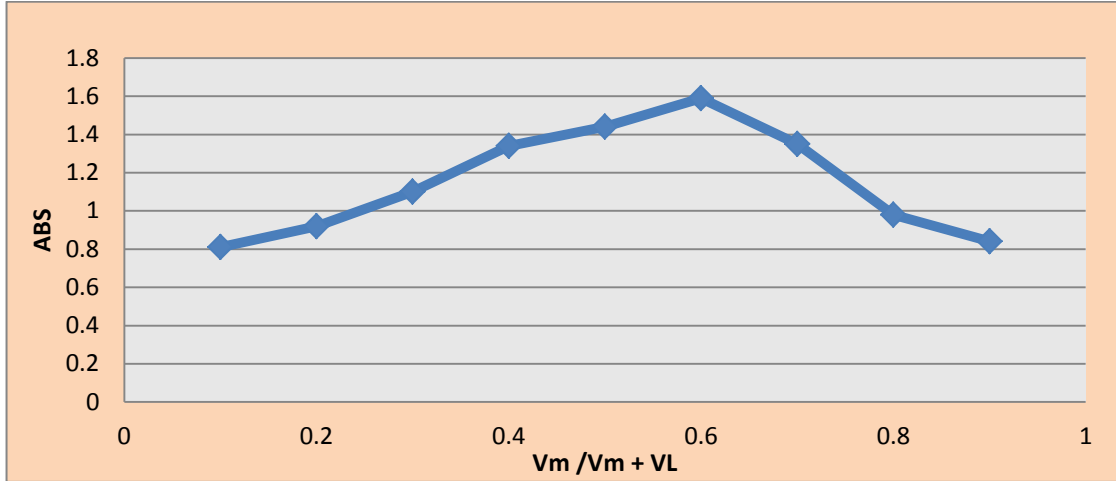
استعملت طريقة التغيرات المستمرة (Continuous variation method) والمقدمة من قبل العالم Job⁽¹²⁵⁾ لمعرفة نسب ارتباط الفلز مع الليكاند لمعقدات ($\text{Cu}^{+2}, \text{Sm}^{+3}$) مع الليكاند L_1 وتبين الاشكال (3-4) و (3-5) هذه النسب والتي اظهرت ان في كلا المعقدين كانت نسبة فلز-ليكاند هي (1:2) وحسب الجدول .

الجدول (3-2) قيم الأمتصاصية لمعقدات $\text{Sm}^{+3}, \text{Cu}^{+2}$ مع الليكاند L_1

No.	V_M 1×10^{-4}	V_L 1×10^{-4}	$V_M / V_M + V_L$	Absorbance $\text{Sm}^{+3}/380$	Absorbance $\text{Cu}^{+2}/505$
1	0.2	1.8	0.1	0.81	0.72
2	0.4	1.6	0.2	0.96	0.85
3	0.6	1.4	0.3	1.1	0.90
4	0.8	1.2	0.4	1.34	1.1
5	1	1	0.5	1.41	1.25
6	1.2	0.8	0.6	1.59	1.49
7	1.4	0.6	0.7	1.35	1.33
8	1.6	0.4	0.8	0.98	1.18
9	1.8	0.2	0.9	0.84	0.82



شكل (3-4) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد $L_1\text{-Cu}$



شكل (5-3) طريقة التغيرات المستمرة لمعقد L₁-Sm

3-1-3 اطياف الأشعة تحت الحمراء FT-IR Spectrophotometer

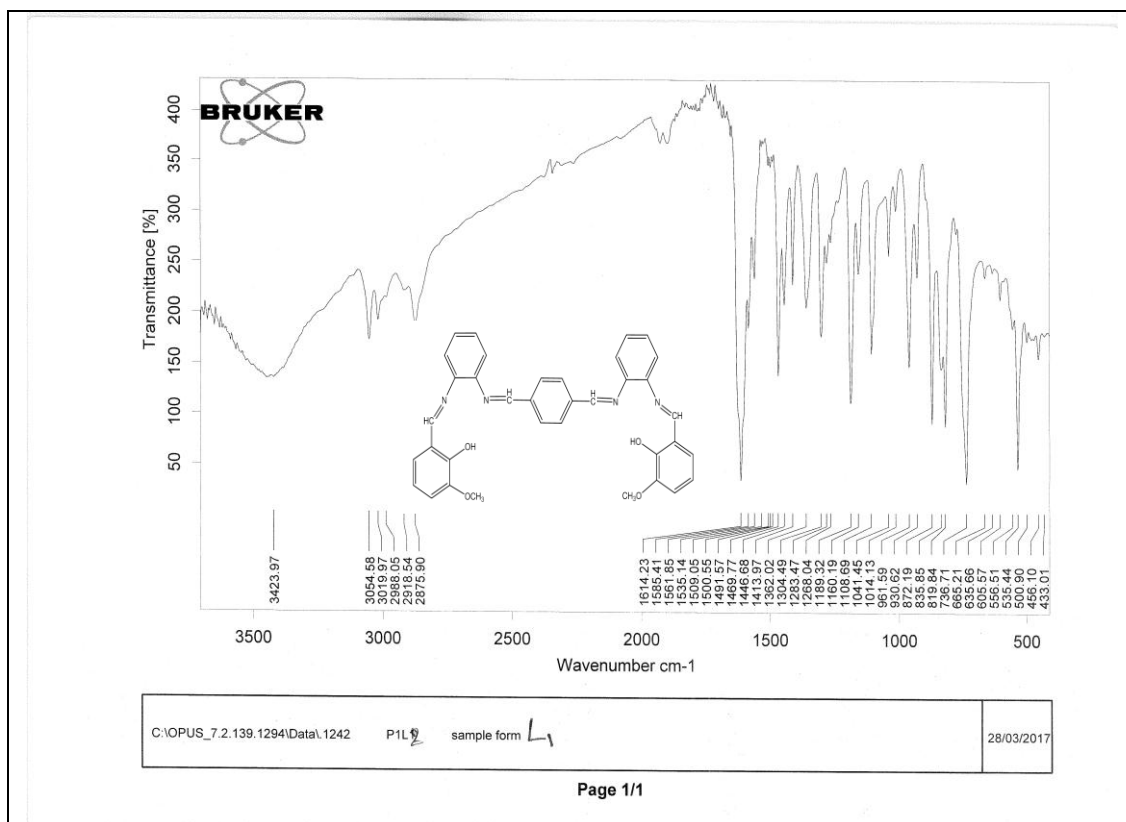
بينت

أطياف الأشعة تحت الحمراء لقواعد شف المحضرة L₁ , L₂ , L₃ حزما واضحة للمجموعات الفعالة ، اذ ظهرت حزم اهتزاز المط لمجموعة الأزوميثين (C=N) حادة وقوية لجميع الليكاندات في المنطقة (1600-1623)⁽¹²⁶⁾ مع ظهور حزم امتصاص ضعيفة الى متوسطة في المنطقة (3100-3400)⁽¹²⁷⁾ تعود الى مجموعة (OH) الفينولية المرتبطة بالأورثو فانلين و2-هيدروكسي نفتالديهايد وسبب الحزم الضعيفة يعود الى التآصر الهيدروجيني الضمني ، كما اظهر الطيف اختفاء حزم الكربونيل (C=O) وحزم الأمين (NH₂) العائدة للالديهايد والأمين مما يؤكد تكون الليكاند . كما ظهرت حزم الاهتزاز الأمتاطي لمجموعة (C-O) الفينولية لجميع الليكاندات في المنطقة (1235-1285)⁽¹²⁸⁾ ، وتميزت جميع ليكاندات قواعد شف بظهور حزم عند المنطقة (2837-2988)⁽¹²⁹⁾ تعود لأهتزازات المط لمجموعة (C-H) الاليفاتية ، وكذلك ظهور حزم اهتزازات امتطاطية عند المنطقة (3019-3097)⁽¹³⁰⁾ عائدة لمجموعة (C-H) الأروماتية . أما حزم اهتزازات المط لمجموعة (C=N) للمعقدات فقد لوحظ انها ازيحت نحو اعداد اكبر او اقل مقارنة بمواقعها في الليكاندات المقابلة حيث ظهرت عند المنطقة (1584-1635) وهذا يؤكد ارتباط الأيون الفلزي بمجموعة الأزوميثين بأصرة تناسقية⁽¹³¹⁾ ، ان الأزاحة نحو ترددات اعلى او اقل يعود الى طبيعة الأيون الفلزي والذرات المرتبطة والتآصر . ولوحظ ايضا تغير مواقع حزم الهيدروكسي (OH) في المعقدات مما يؤكد دخولها في عملية التناسق ماعدا معقد الليكاند الثالث مع عنصر النيكل الذي لم يتغير فيه موقع الأزاحة لمجموعة الهيدروكسي مما يثبت عدم اشتراكها في عملية التناسق . كذلك يلاحظ ازاحة اهتزازات (C-O)

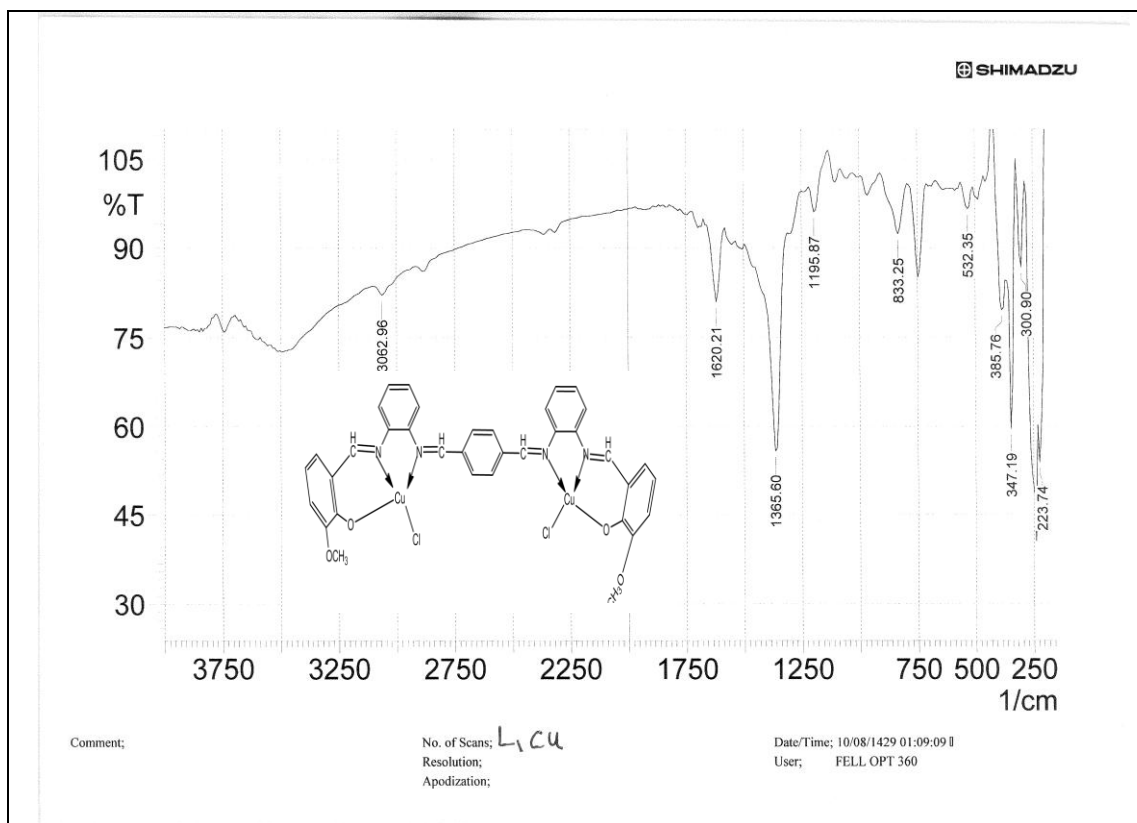
الفينولية نحو ترددات اوطأ مما هو عليه في الليكاندات المقابلة في غالبية المعقدات عند المنطقة (1205–1270) وهذا يؤكد على تناسق ذرة الأوكسجين في الليكاند مع الأيون الفلزي⁽¹³²⁾. كما اظهر الطيف حزم امتصاص (M–OH₂) لبعض المعقدات عند اهتزاز امتطاطي خارج المستوى والتي حدد ظهورها بشكل حزم تأرجح الباحث (Gamo)⁽¹³³⁾ في المنطقة (650–880) معززا بحزم اهتزاز امتطاطي قوية عند المنطقة (3200–3600)⁽¹³⁴⁾ عائدا الى جزيئات الماء المتناسقة ، وعند وجود ماء تبلور اضافة الى الماء المتناسق ستظهر حزم قوية وعريضة عند المنطقة (3400–3440)⁽¹³⁵⁾ وقد شوهدت حزم الماء المتناسق في جميع معقدات اللانثينيدات مع الليكاندات الثلاث. كما اظهر الطيف ترددا امتطاطيا يعود لمجموعة (M–N) عند المنطقة (370–645)⁽¹³⁶⁾ ولمجموعة (M–O) عند المنطقة (300–490)⁽¹³⁷⁾ ولمجموعة (M–Cl) عند المنطقة (203–300)⁽¹³⁸⁾ وهذا يؤكد حصول عملية التعقيد .

الجدول (3-3) اهم حزم طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ومعقداتها

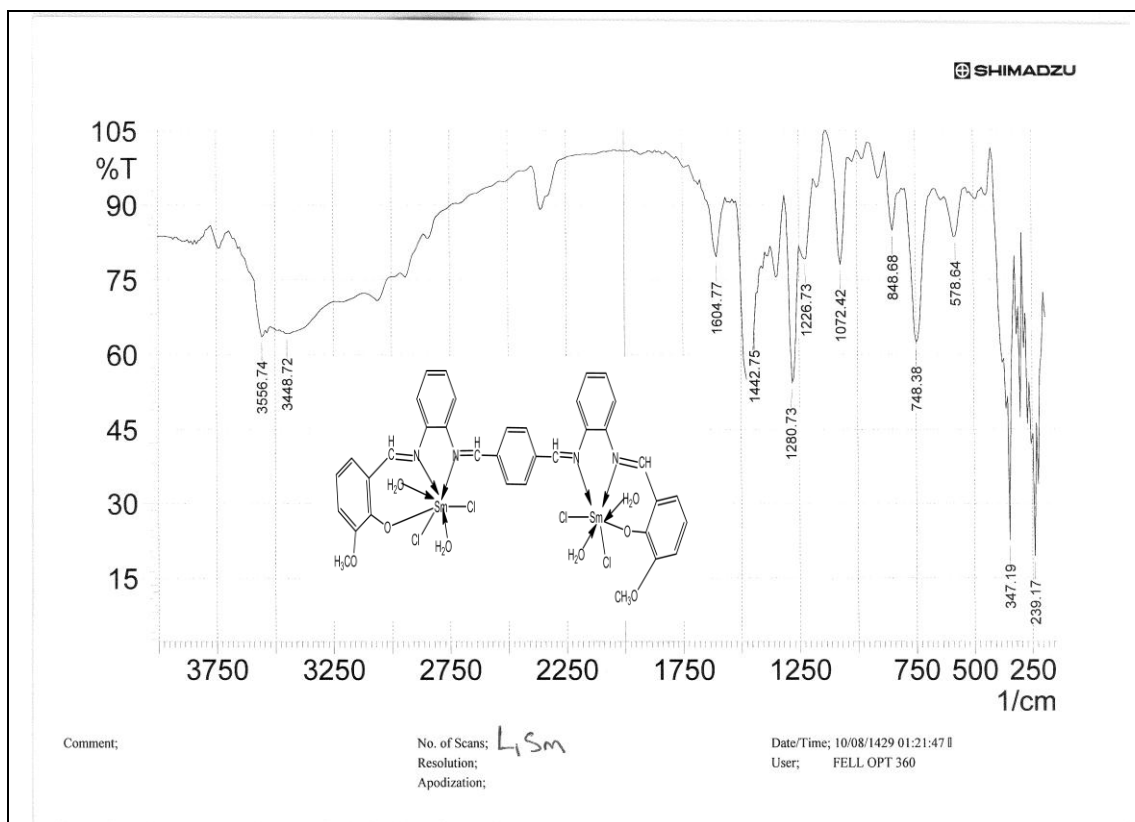
المركب	OH	C-H Ar.	C-H Alph.	C=N	C-O	M-O	M-N	M-Cl	M- OH ₂
L ₁	3423	3019 3054	2875 2988	1614	1283	—	—	—	—
L ₁ - Cu	3500	3062	2890	1620	1365	532	347	223	—
L ₁ - Sm	3556 3448	3075	2835	1604	1280	578	347	239	848
L ₂	3387	3031 3056	2896 2926	1623	1286	—	—	—	—
L ₂ - Ni	3480	3047	2723 2800	1612	1365	570	347	239	—
L ₂ - Ce	3400	3047	2924 2854	1620	1319	420	385	246	840
L ₃	3372	3046	2937	1600	1265	—	—	—	—
L ₃ - Ni	3374	3048	2933	1597 1659	1271	550	470	228	—
L ₃ - Sm	3387	3025	2950	1597 1635	1273	575	378	208	825
L ₃ - Cu	3379	3055	2947	1635	1273	586	486	239	—
L ₃ - Ce	3394	3020	2931 2854	1589	1219	540	393	270	833



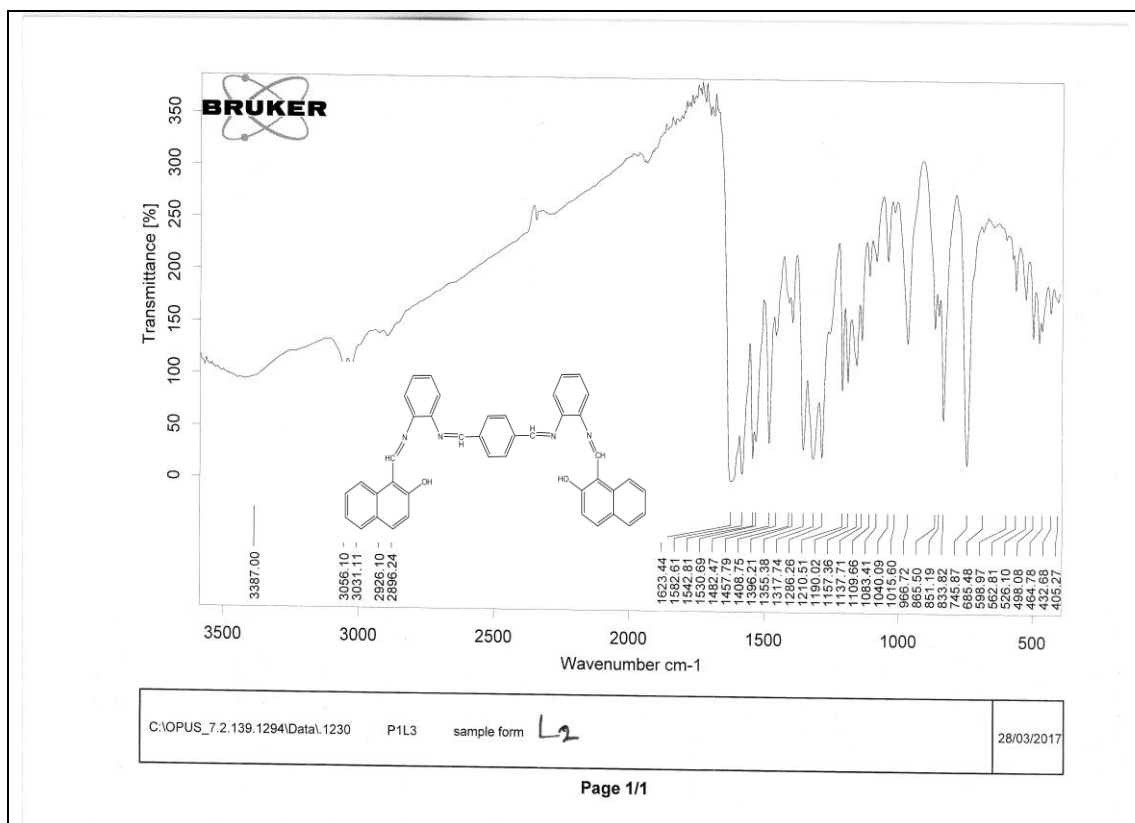
الشكل (6-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L₁ في قرص بروميد البوتاسيوم



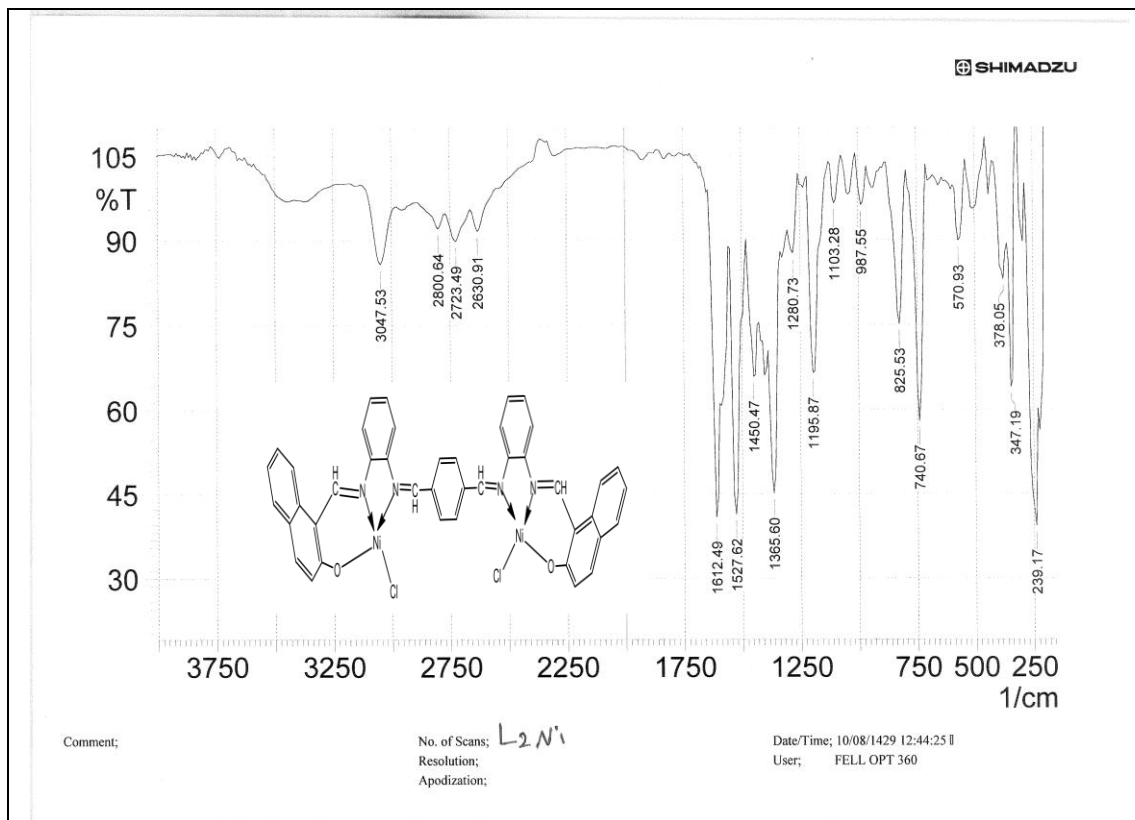
الشكل (7-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد [Cu₂(L₁)Cl₂] في قرص يوديد السيزيوم



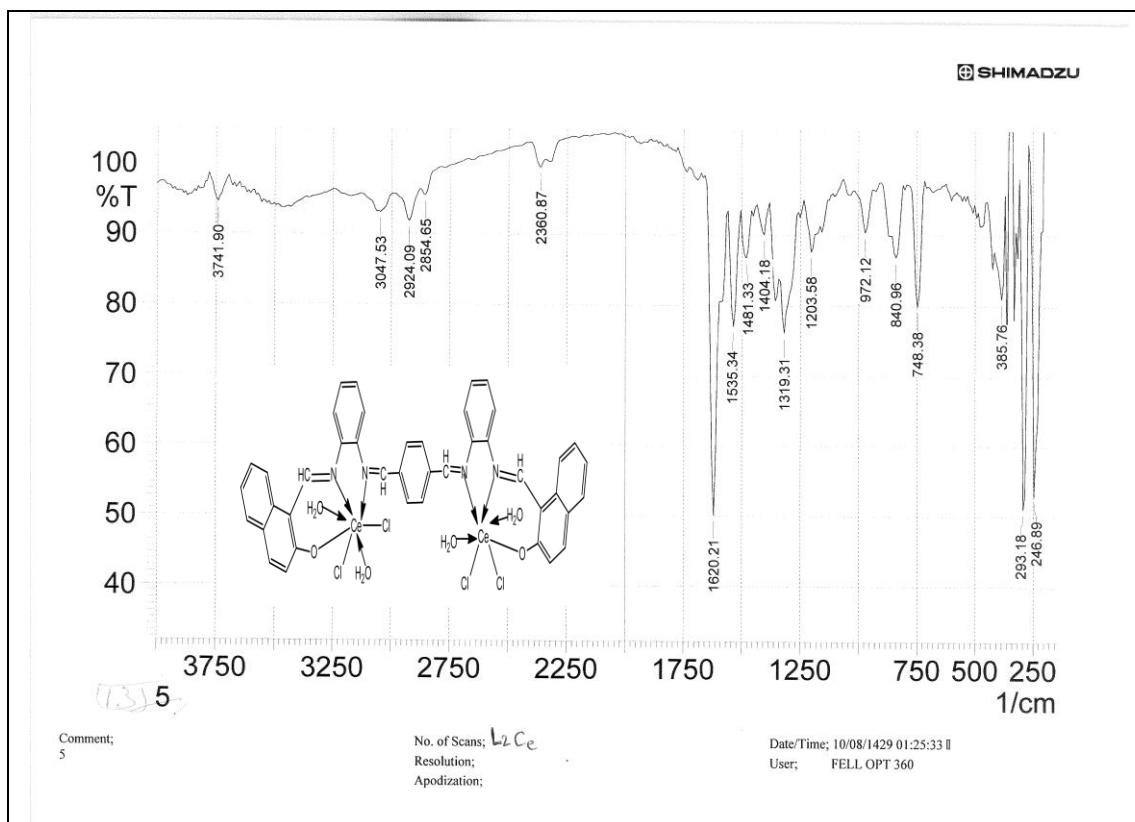
الشكل (8-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Sm_2(L_1)Cl_4.4H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم



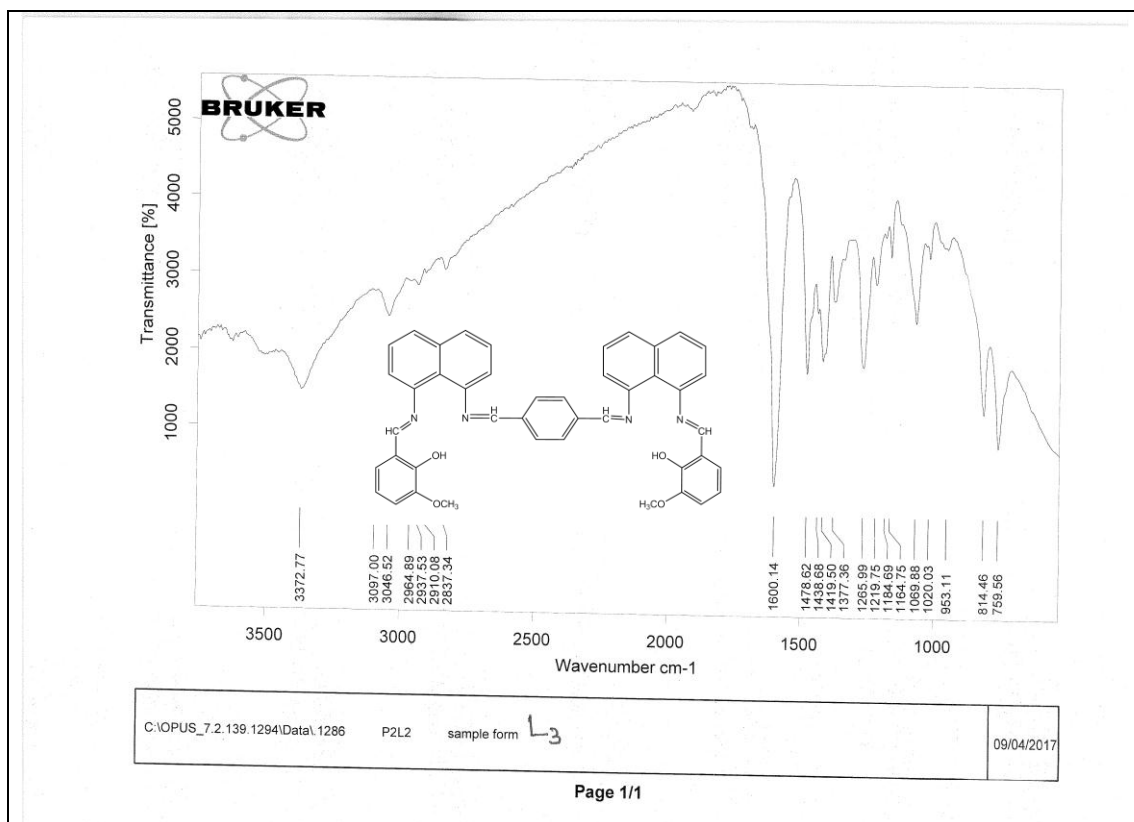
الشكل (9-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للبيكاند L_2 في قرص بروميد البوتاسيوم



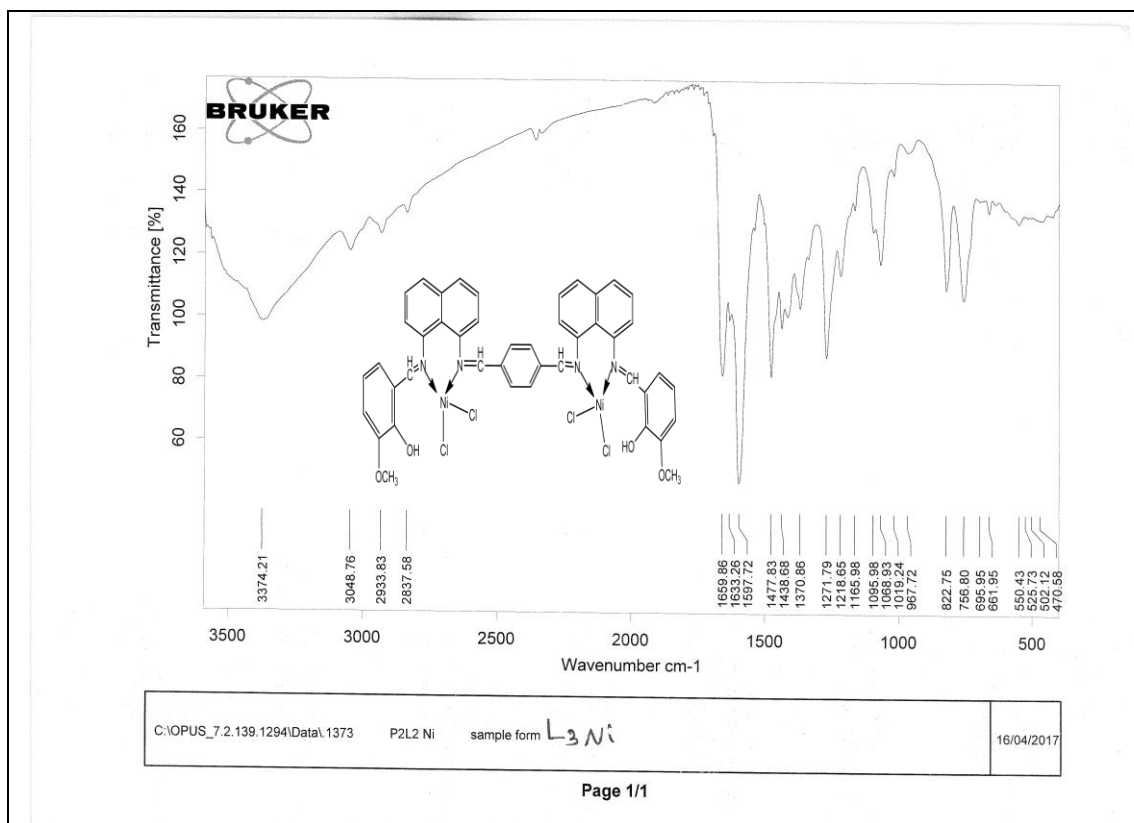
الشكل (10-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni_2(L_2)Cl_2]$ في قرص يوديد السيزيوم



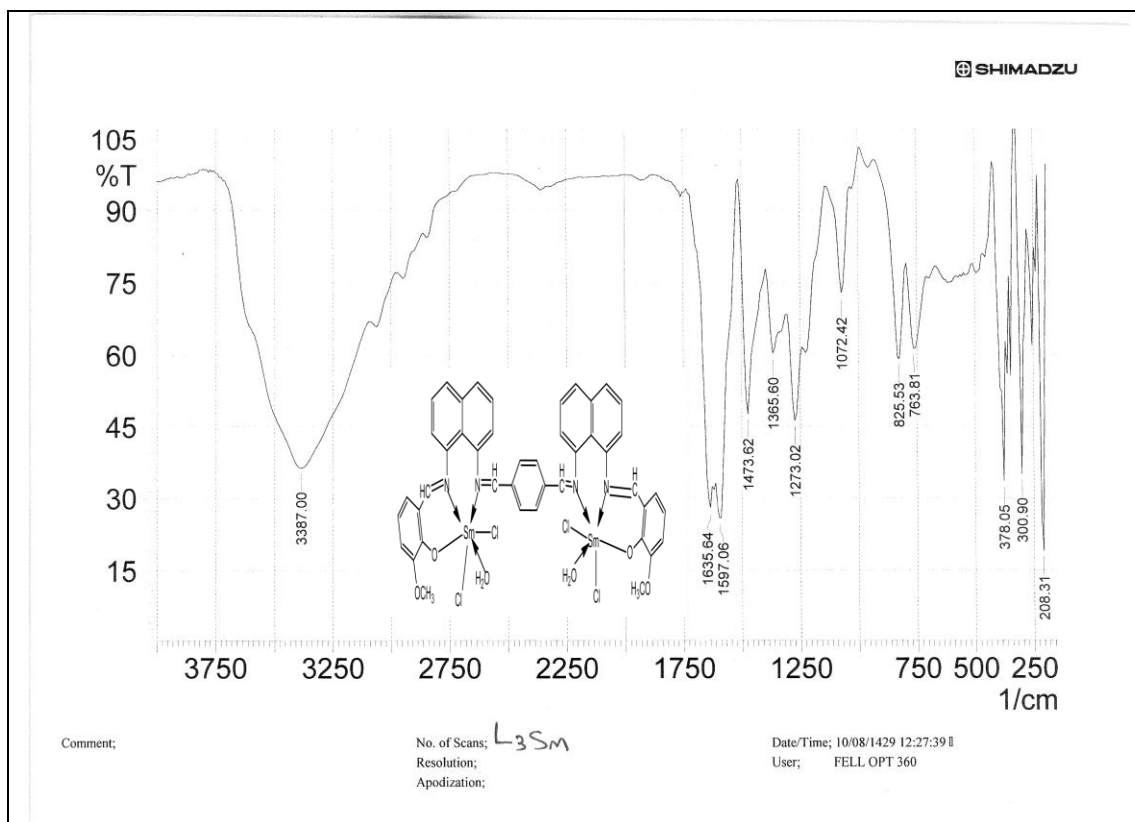
الشكل (11-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ce_2(L_2)Cl_4.4H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم



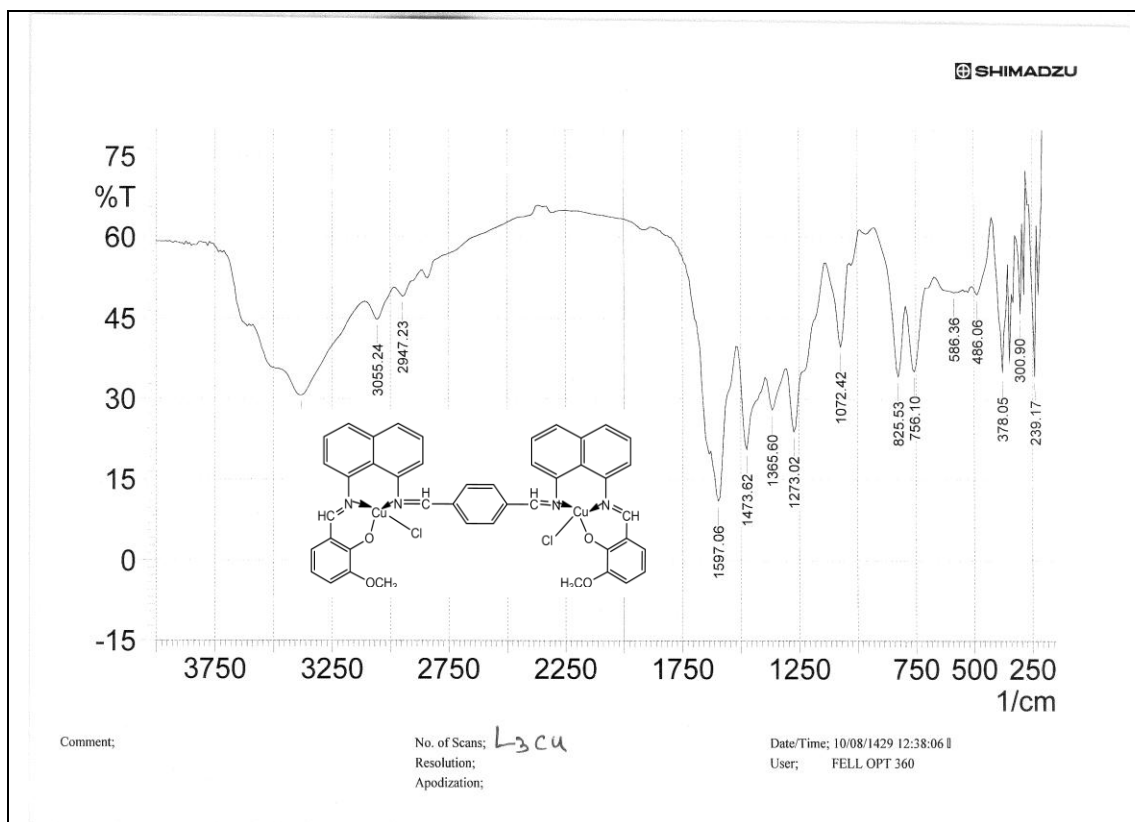
الشكل (12-3) طيف الأشعة تحت الحمراء لليكاند L_3 في قرص بروميد البوتاسيوم



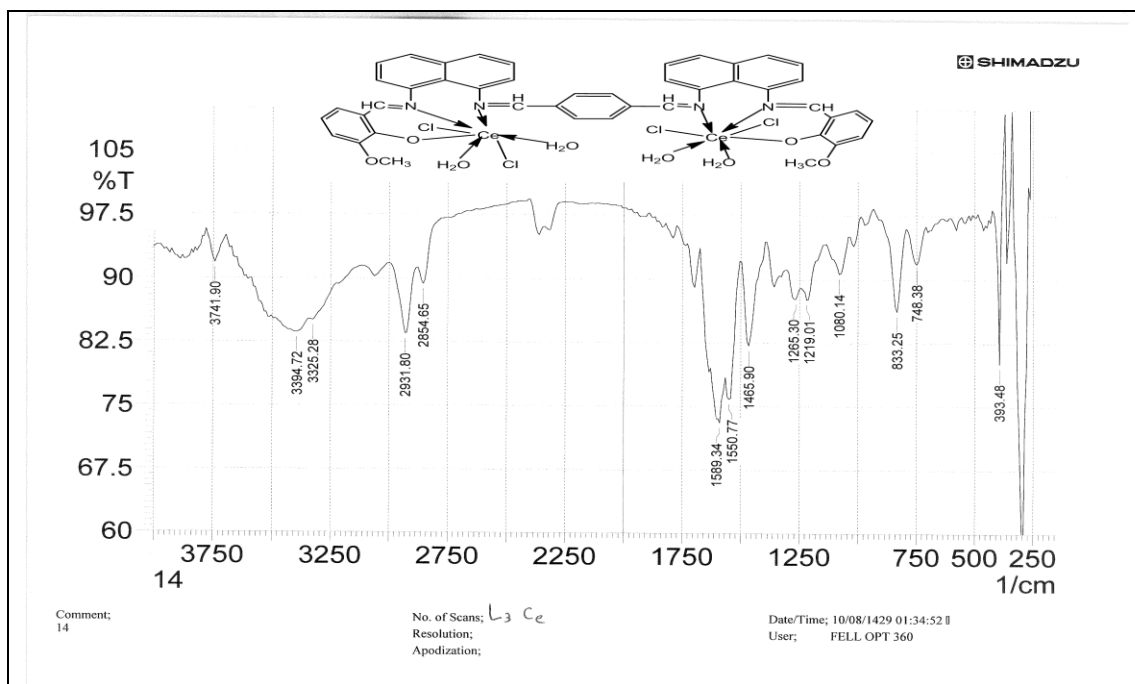
الشكل (13-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ni_2(L_3)Cl_4]$ في قرص يوديد السيزيوم



الشكل (14-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Sm_2(L_3)Cl_4.2H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم



الشكل (15-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Cu_2(L_3)Cl_2]$ في قرص يوديد السيزيوم

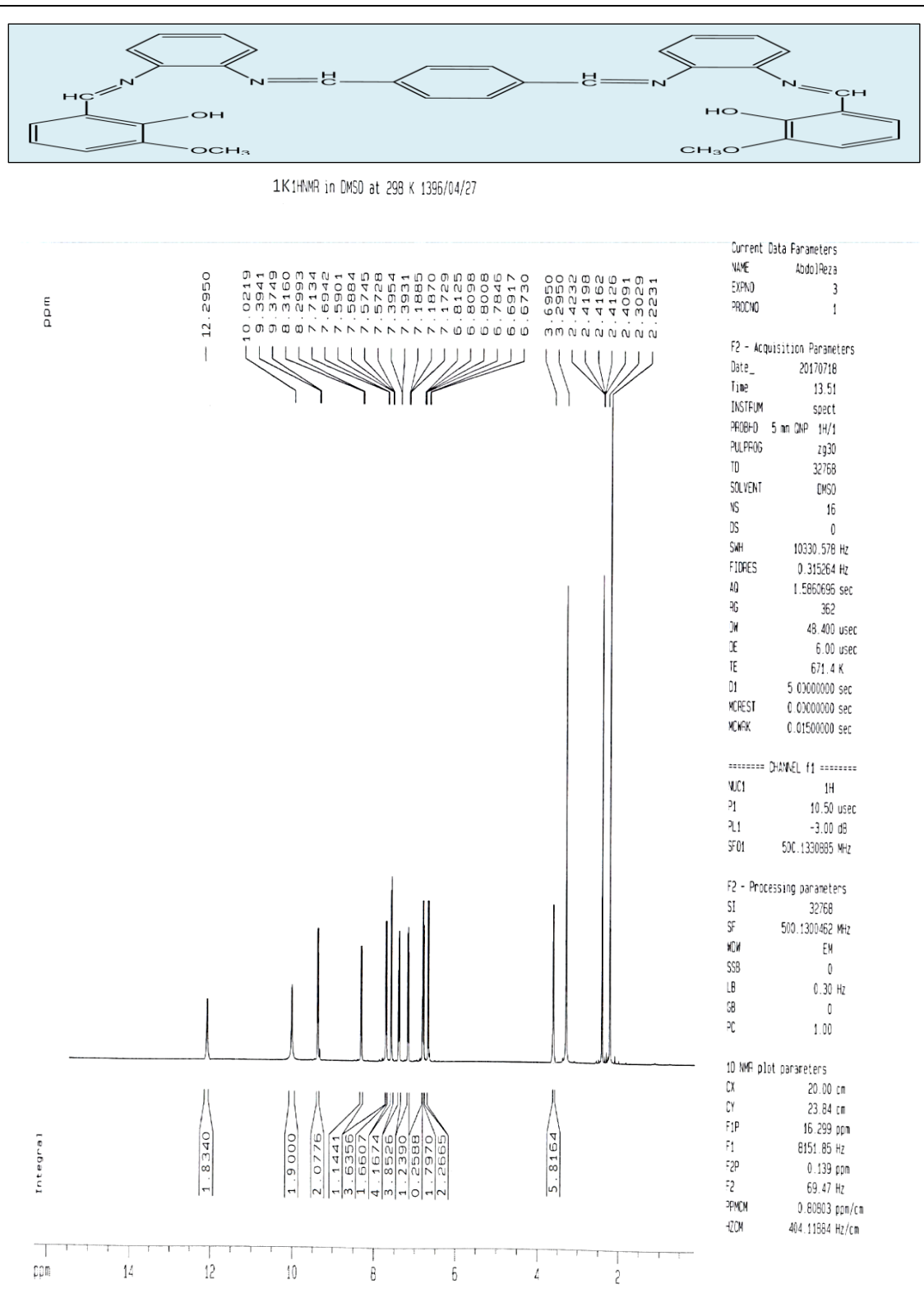


الشكل (16-3) طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقد $[Ce(L_3)Cl_4.4H_2O]$ في قرص يوديد السيزيوم

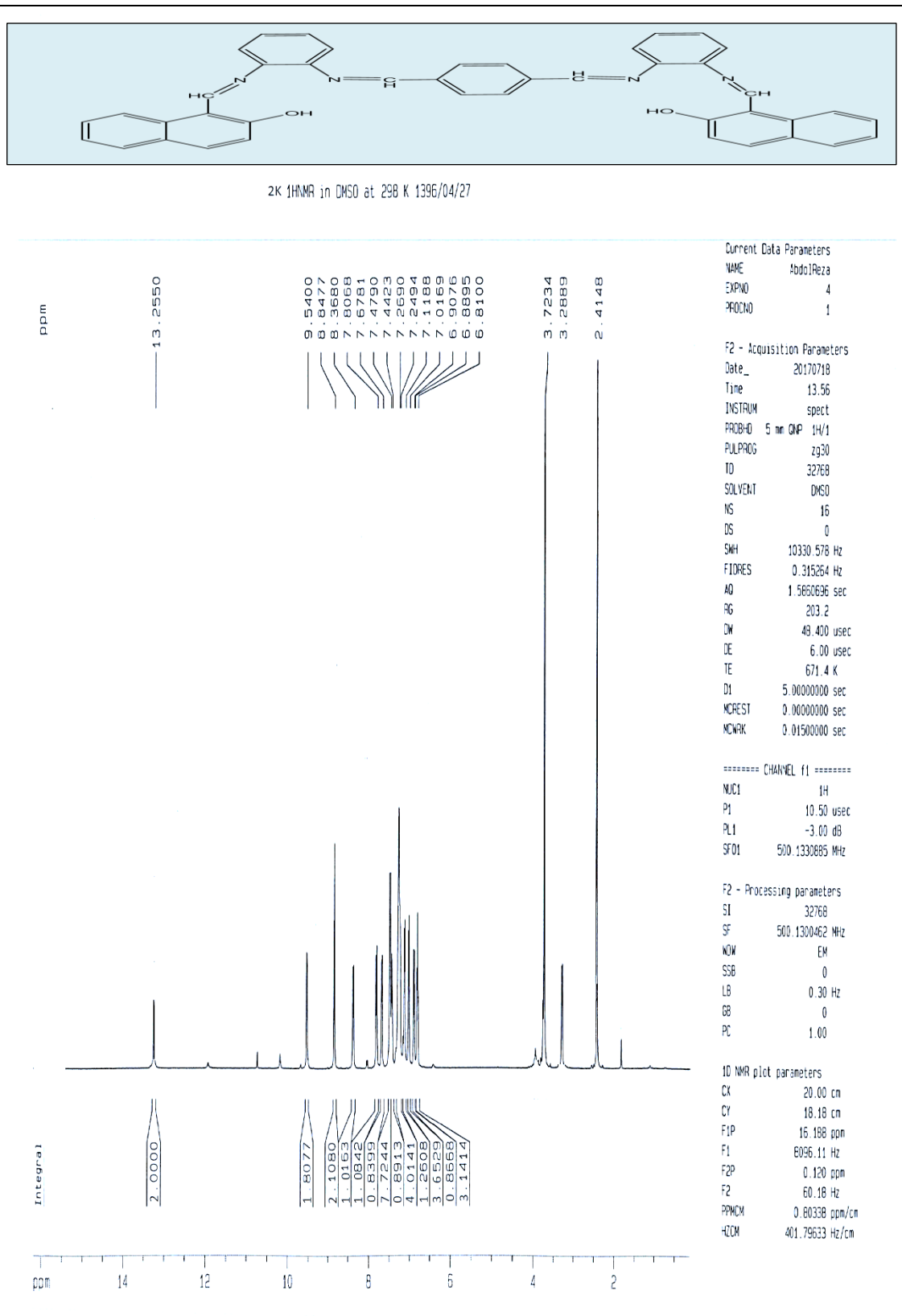
4-1-3 أطياف الرنين النووي المغناطيسي :

يبين طيف الرنين النووي المغناطيسي

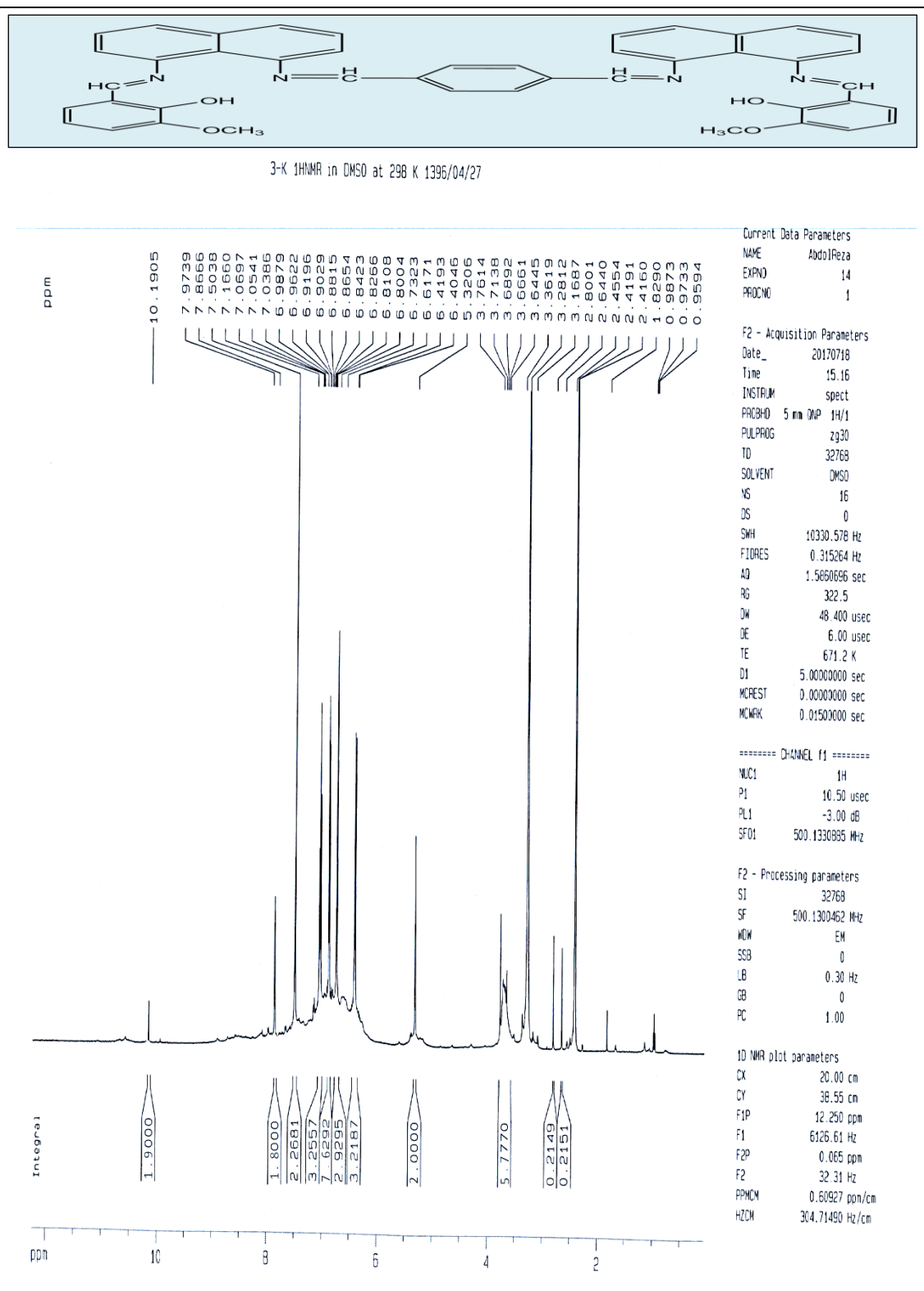
(^1H -NMR) لليكاندات المحضرة (L_3, L_2, L_1) والموضحة في الأشكال (17-3)، (18-3)، (19-3)، ظهور اشارته مفردة لليكاندين L_1, L_3 عند (3.68 ppm, 3.69 ppm) على التوالي عائدة لمجموعتي الميثوكسي⁽¹³⁹⁾ وبتكامل ستة بروتونات نظرا لوجودهما في بيئة متشابهة . وايضا ظهور اشارات متعددة لجميع الليكاندات في المنطقة (8 → 6) عائدة لبروتونات المنطقة الأروماتية⁽¹⁴⁰⁾ ، ومن حساب التكاملات لتلك البروتونات وجد انها تتطابق مع الصيغ المقترحة ان سبب اختلاف الأزاحات في الليكاند الأول والثالث هو احتوائهما على مجاميع (OH, OCH_3) ذات التأثير الميزوميري الدافع مما يجعل البروتونات المتجاورة ذات كثافة الكترونية عالية وازاحة كيميائية قليلة . كذلك بين الطيف ظهور اشارته مفردة عند المنطقة (9.7 → 8) عائدة لمجموعة الأروميتين⁽¹⁴¹⁾ ، حيث لوحظ ظهور اشارتين لمجموعة الايزوميتين لكل ليكاند وبتكامل بروتونين وسبب ذلك وجود مجاميع الايزوميتين في بيئات مختلفة . وفي نهاية منطقة الطيف لوحظ ظهور اشارات مفردة ضعيفة الى متوسطة الشدة وحادة عند المنطقة (10, 12, 13) (لليكاندات L_1, L_2, L_3 على التوالي عائدة لبروتون مجموعة الهيدروكسيل الفينولي⁽¹⁴²⁾ وبتكامل بروتونين عائدة لمجموعتي الهيدروكسيل الفينولية .



الشكل (17-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ لليكاند L_1



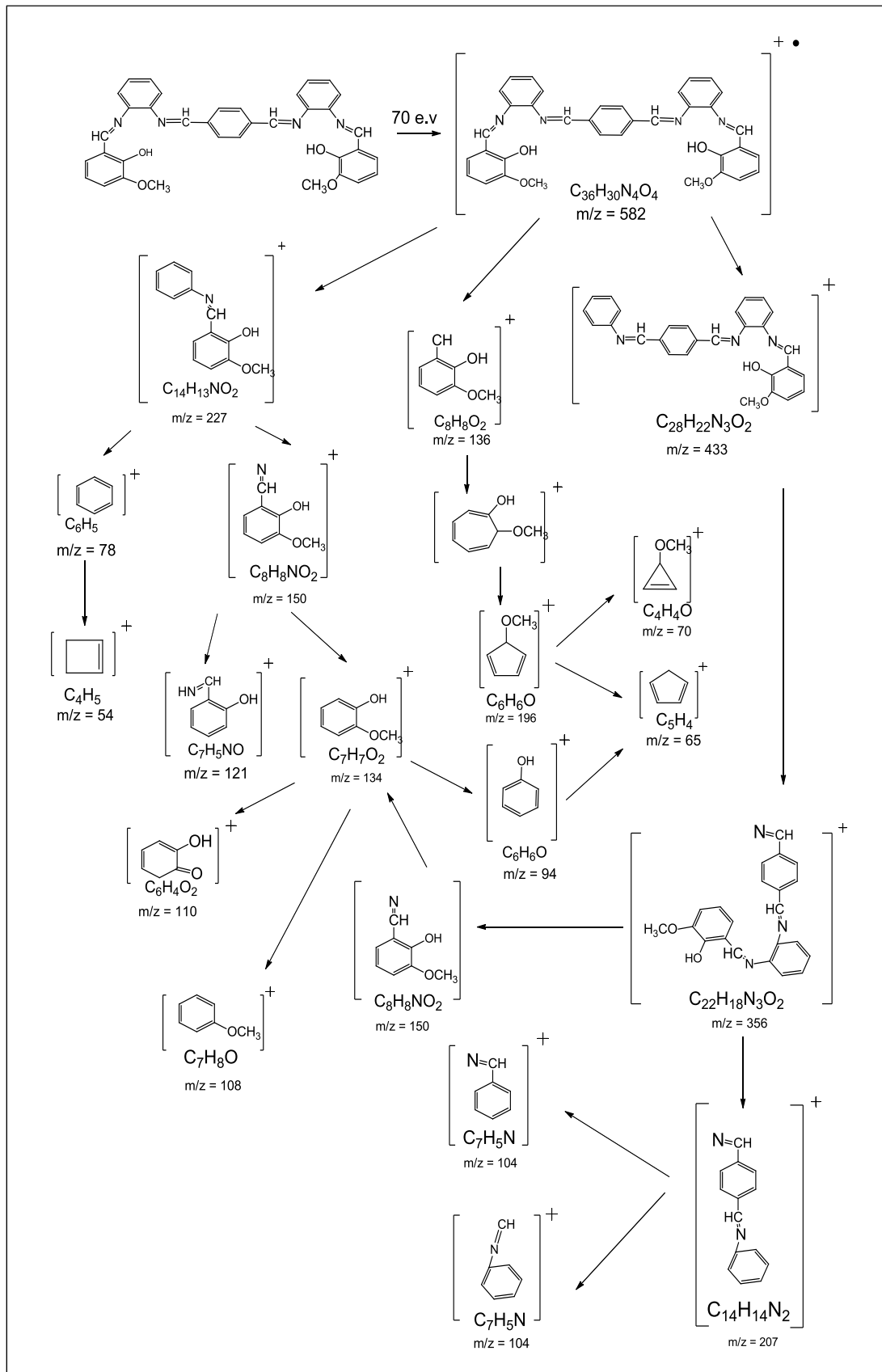
الشكل (18-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ للبيكاند L_2



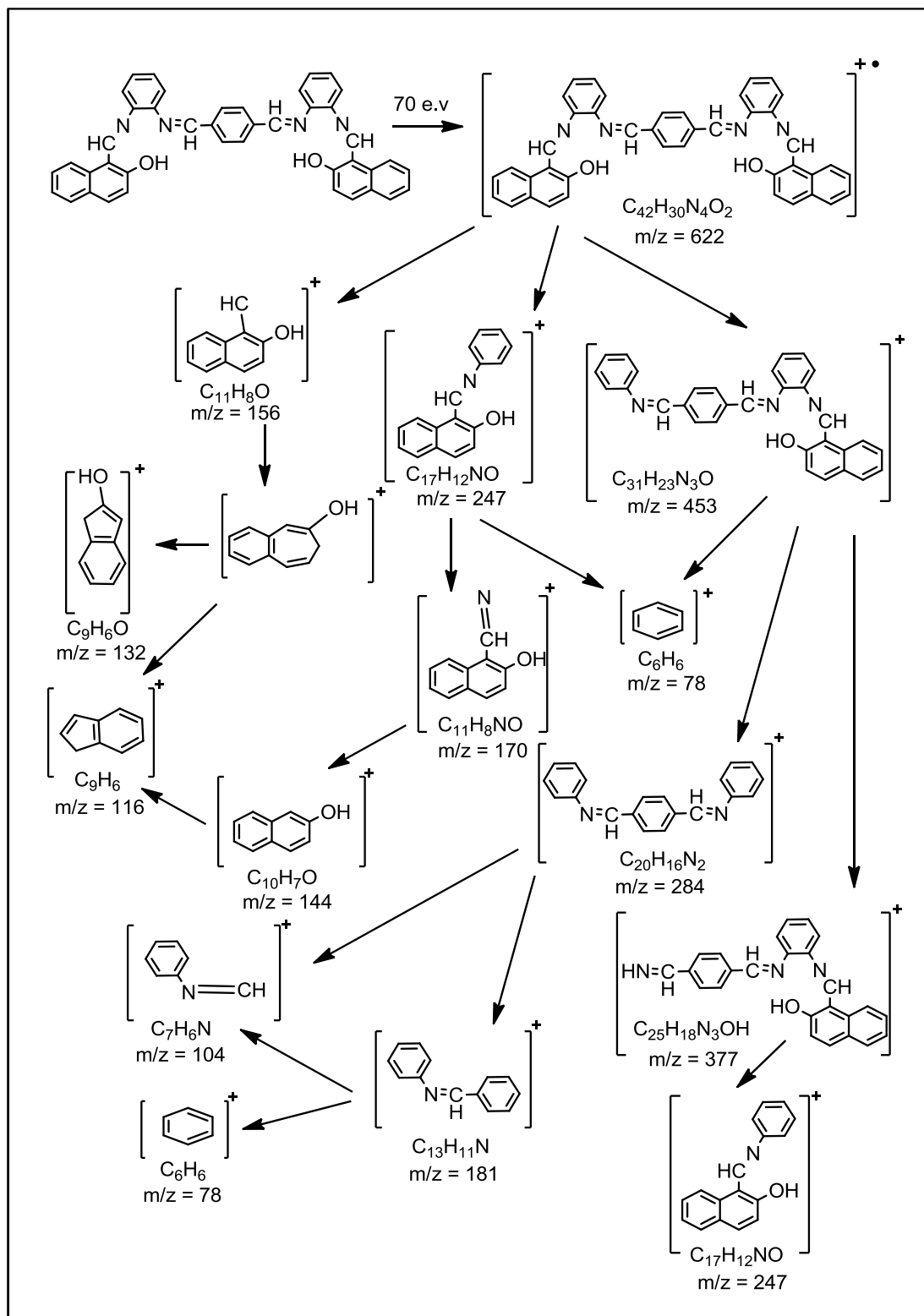
الشكل (19-3) طيف الرنين النووي المغناطيسي ¹H-NMR للليكاند L₃

3-1-5 أطياف الكتلة : Mass Spectra

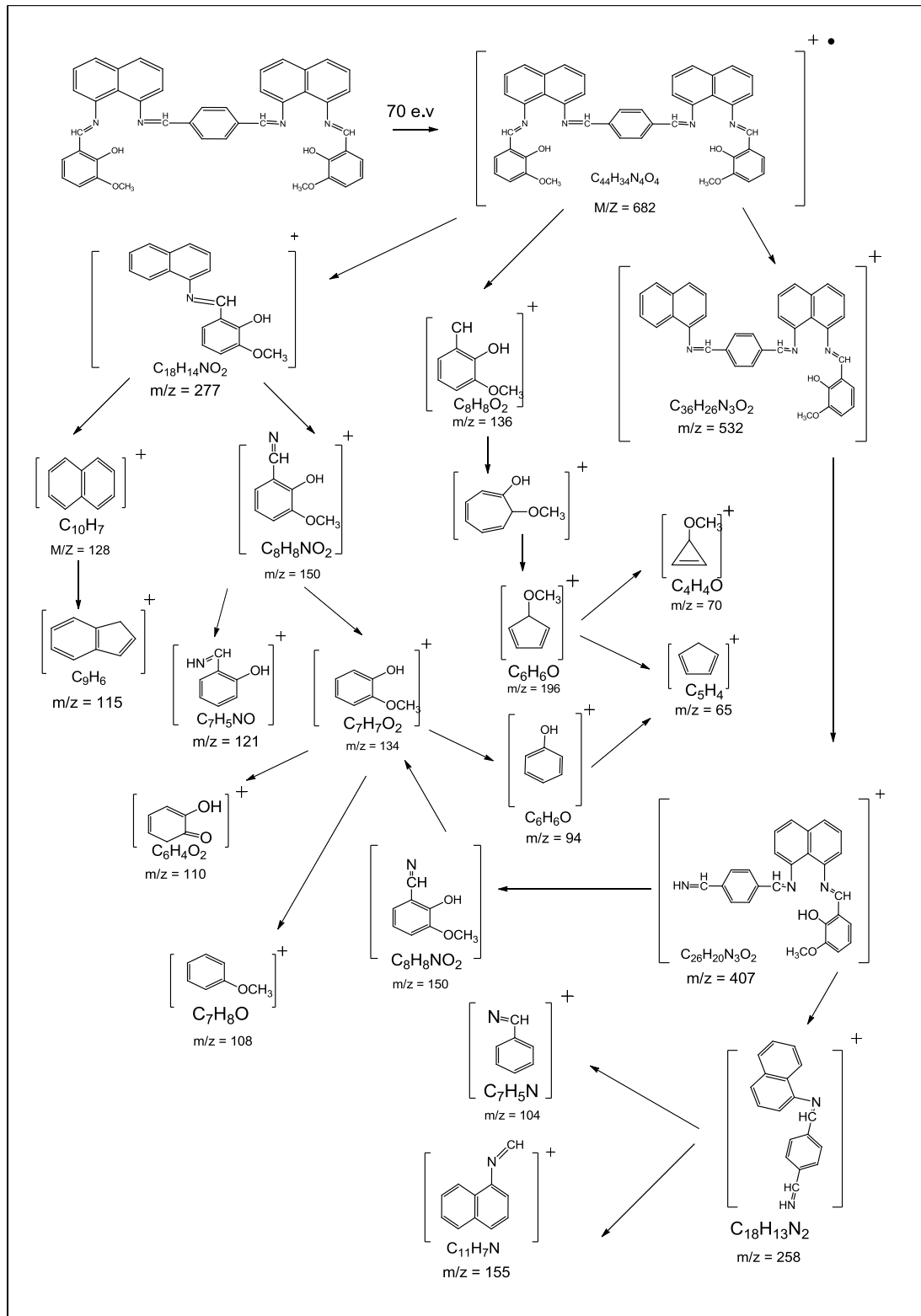
يعد طيف الكتلة من التقنيات المهمة التي تستعمل في تشخيص المركبات الكيميائية ومنها معقدات العناصر والتي يمكن من خلالها التأكد من الصيغ التركيبية لتلك المعقدات ويتم ذلك من خلال ملاحظة حزمة الأيون الجزيئي M^+ والأيونات المنشطية منه⁽¹⁴³⁾ . ومن خلال ملاحظة مسارات الأئنشطار لطيف الكتلة لليكاندات L_3, L_2, L_1 نلاحظ مجموعة من الحزم المهمة التي يمكن من خلال ظهورها في طيف الكتلة التأكد من صحة التراكيب المقترحة لليكاندات و معقداتها حيث نلاحظ وجود هذه الحزم في جميع المعقدات بجانب حزمة الأيون الجزيئي .



مخطط (1-3) مسار انشطارات طيف الكتلة للبيكاند L_1



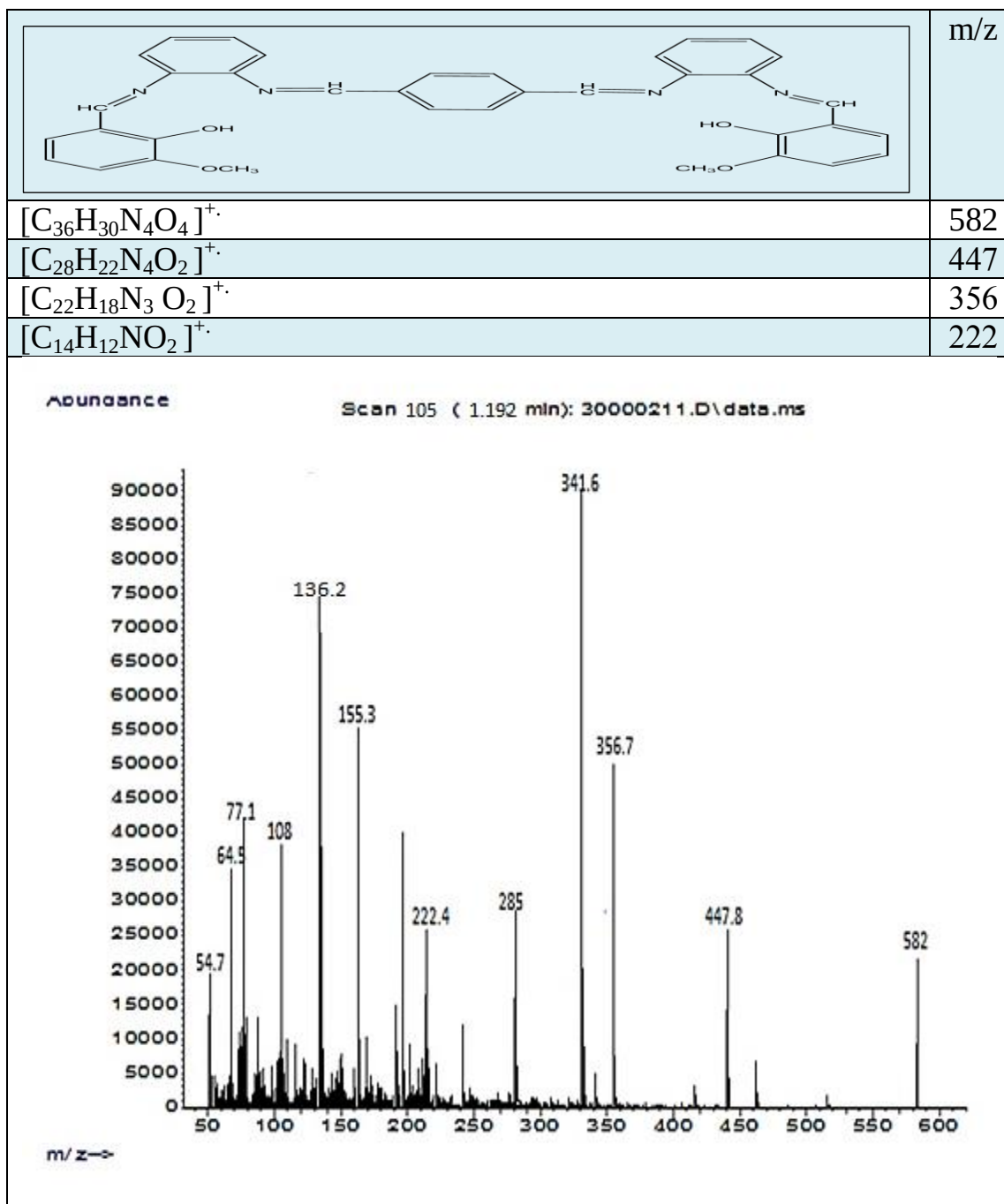
مخطط (2-3) مسار انشطارات طيف الكتلة للبيكاند L_2



مخطط (3-3) مسار انشطارات طيف الكتلة لليكاند L_3

1-5-1-3 طيف الكتلة لليكاند الأول L_1 :

تم التعرف على صيغة الليكاند المقترحة L_1 من خلال ملاحظة حزمة الأيون الجزيئي M^+ عند (582 m/z) مع ظهور حزم أخرى عند 447 m/z و 356 m/z و 222 m/z عائدة للأيونات $[C_{28}H_{22}N_4O]^+$ و $[C_{22}H_{18}N_3O_2]^+$ و $[C_{14}H_{12}NO_2]^+$ على التوالي وكما في الشكل (20-3).

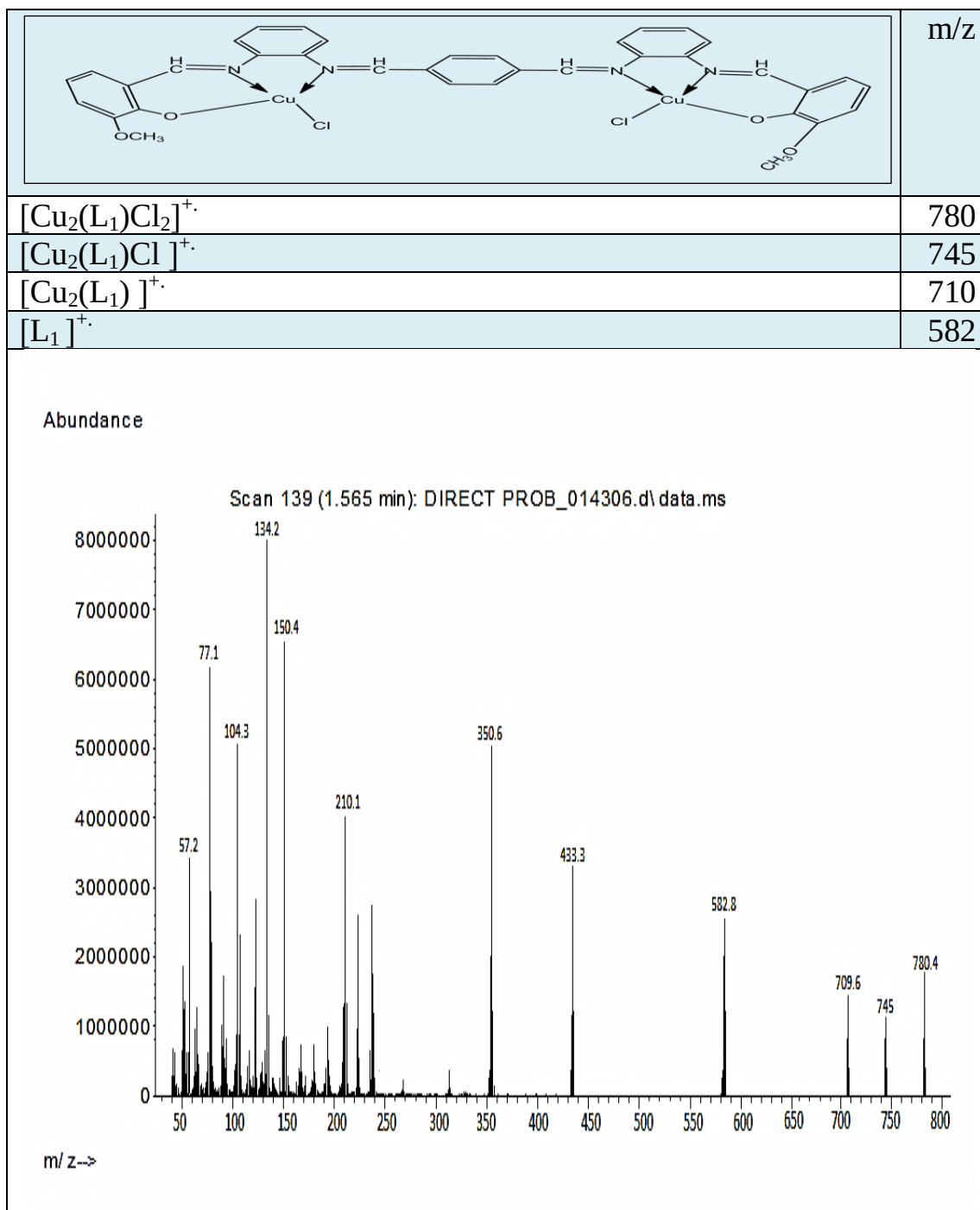


الشكل (20-3) طيف الكتلة لليكاند الأول L_1

2-5-1-3- طيف الكتلة للمعقد : $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_2]$

من خلال ملاحظة طيف الكتلة للمعقد

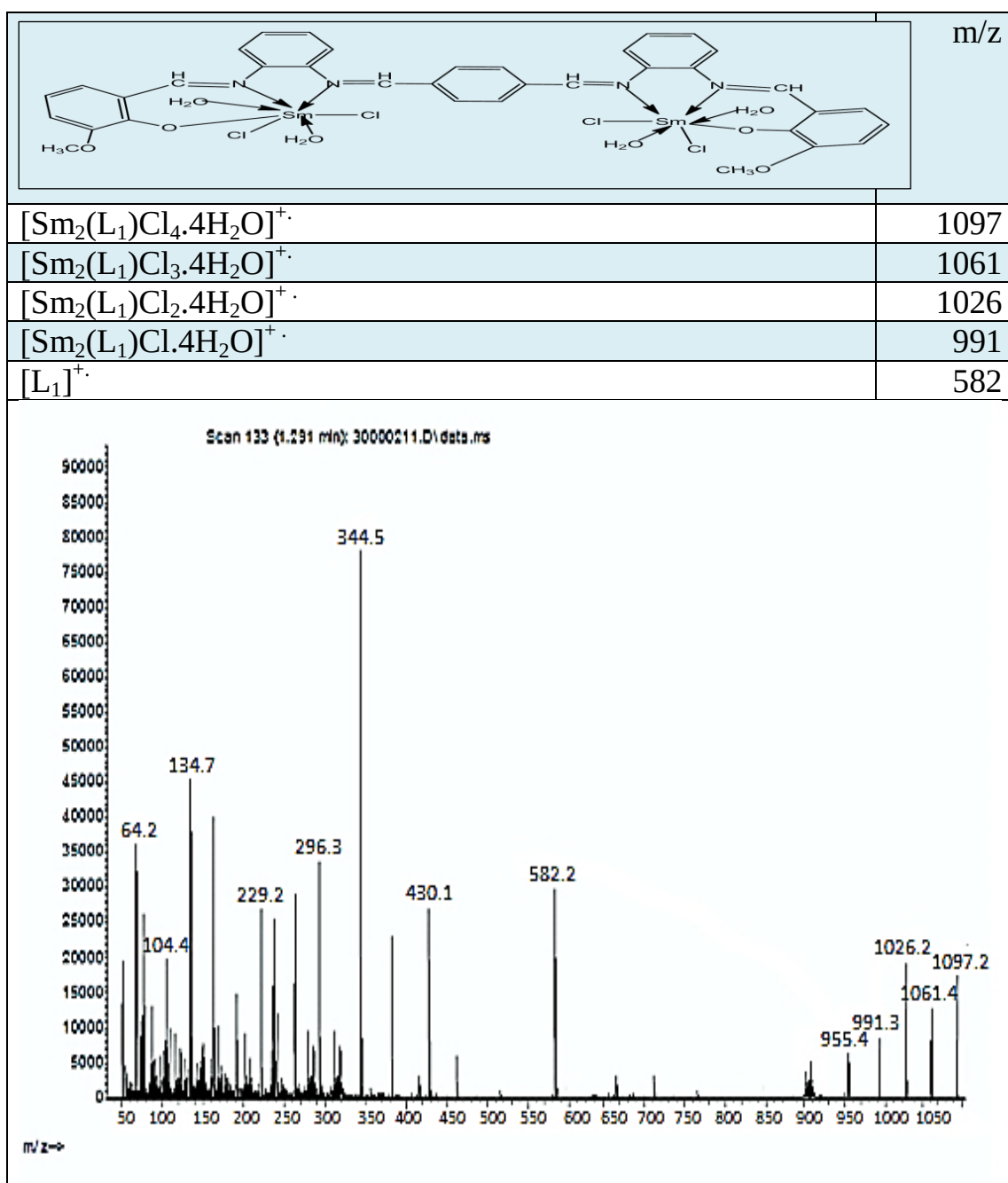
نشاهد ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (780) كما لوحظ ظهور حزم أخرى عند m/z (745)(710) للأيونات $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)\text{Cl}]^+$ و $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)]^+$ على التوالي عائدة لخروج أيونات الكلورايد مع ظهور حزمة الليكاند عند m/z 582 كما في الشكل (3-21).



الشكل (3-21) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_2]$

3-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد $\text{Sm}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}$:

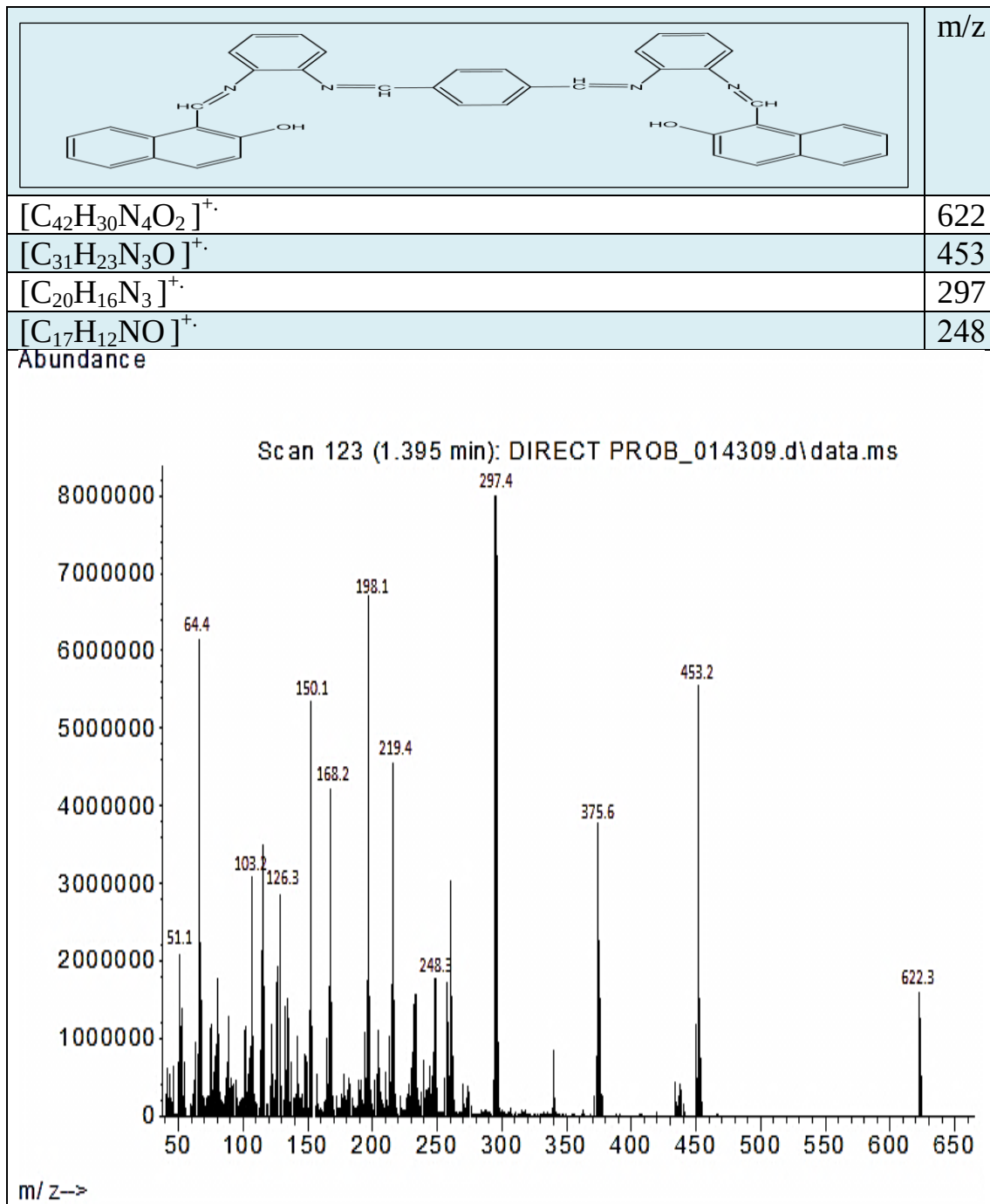
عند ملاحظة طيف الكتلة للمعقد نشاهد ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (1097) كما يمكن مشاهدة ظهور حزم أخرى عند m/z (991), m/z (1026), m/z (1061) للأيونات $[\text{Sm}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}]^+$ و $[\text{Sm}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_3.4\text{H}_2\text{O}]^+$ و $[\text{Sm}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_2.4\text{H}_2\text{O}]^+$ على التوالي عائدة لخروج أيونات الكلورايد مع ظهور حزمة الليكاند الأول عند m/z 582 كما في الشكل (22-3).



الشكل (22-3) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Sm}_2(\text{L}_1)\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}]$

4-5-1-3 طيف الكتلة لليكاند الثاني L_2 :

تم التعرف على صيغة الليكاند L_2 من خلال ملاحظة حزمة الأيون الجزيئي M^+ عند m/z 622 مع ظهور حزم أخرى عند m/z 453 , 297 , 248 عائدة للأيونات $[C_{31}H_{23}N_3O]^+$ و $[C_{20}H_{16}N_3]^+$ و $[C_{17}H_{12}NO]^+$ على التوالي كما في الشكل (3-23) .

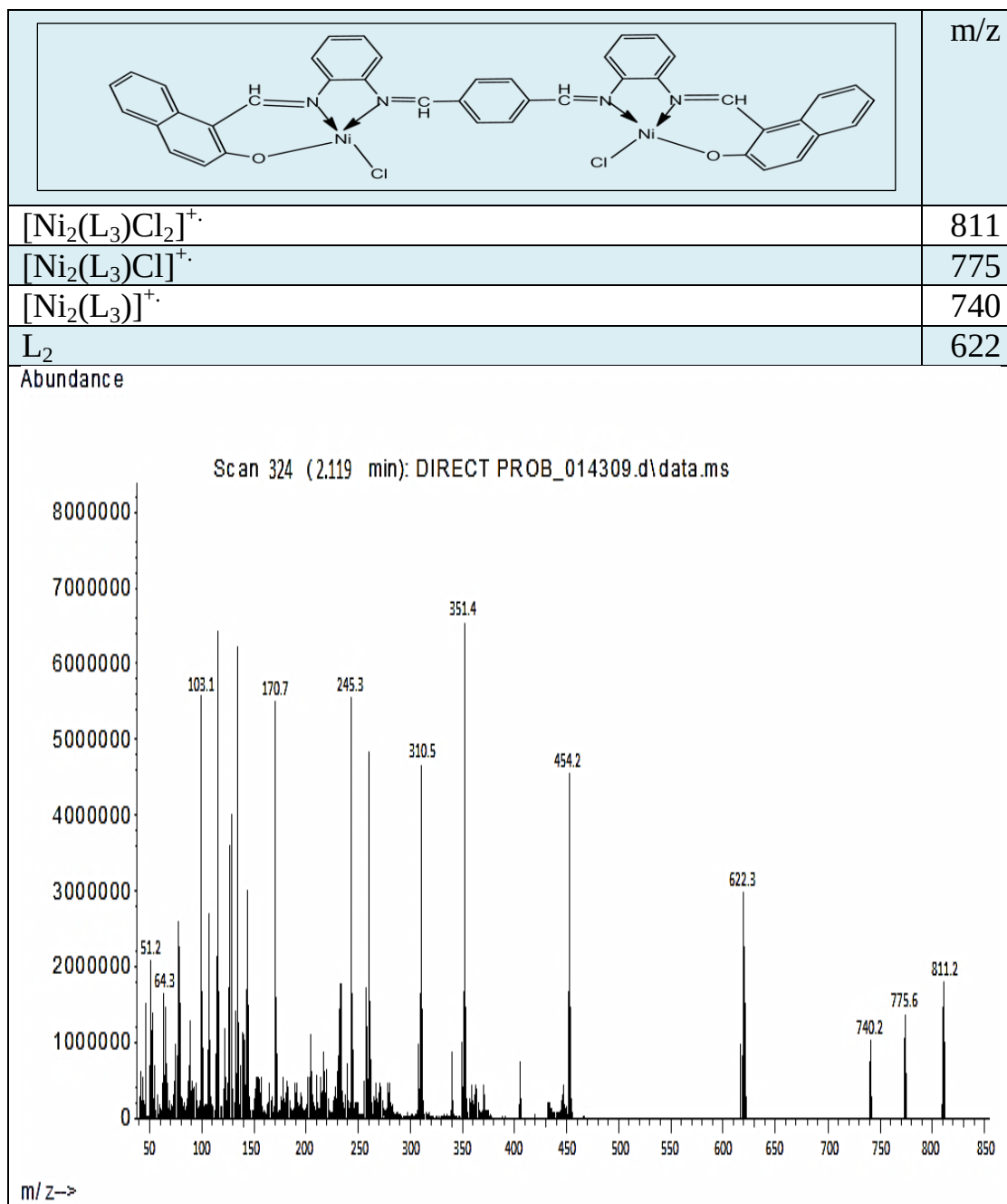


الشكل (3-23) طيف الكتلة لليكاند L_2

5-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد: $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$

من خلال ملاحظة طيف الكتلة للمعقد

يمكن تمييز حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (811) كما لاحظ ظهور حزم أخرى عند m/z (740 و 775) للأيونات $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}]^+$ و $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)]^+$ على التوالي عائدة لخروج أيونات الكلورايد مع ظهور حزمة الليكاند الثاني عند m/z (622) كما في الشكل (24-3).

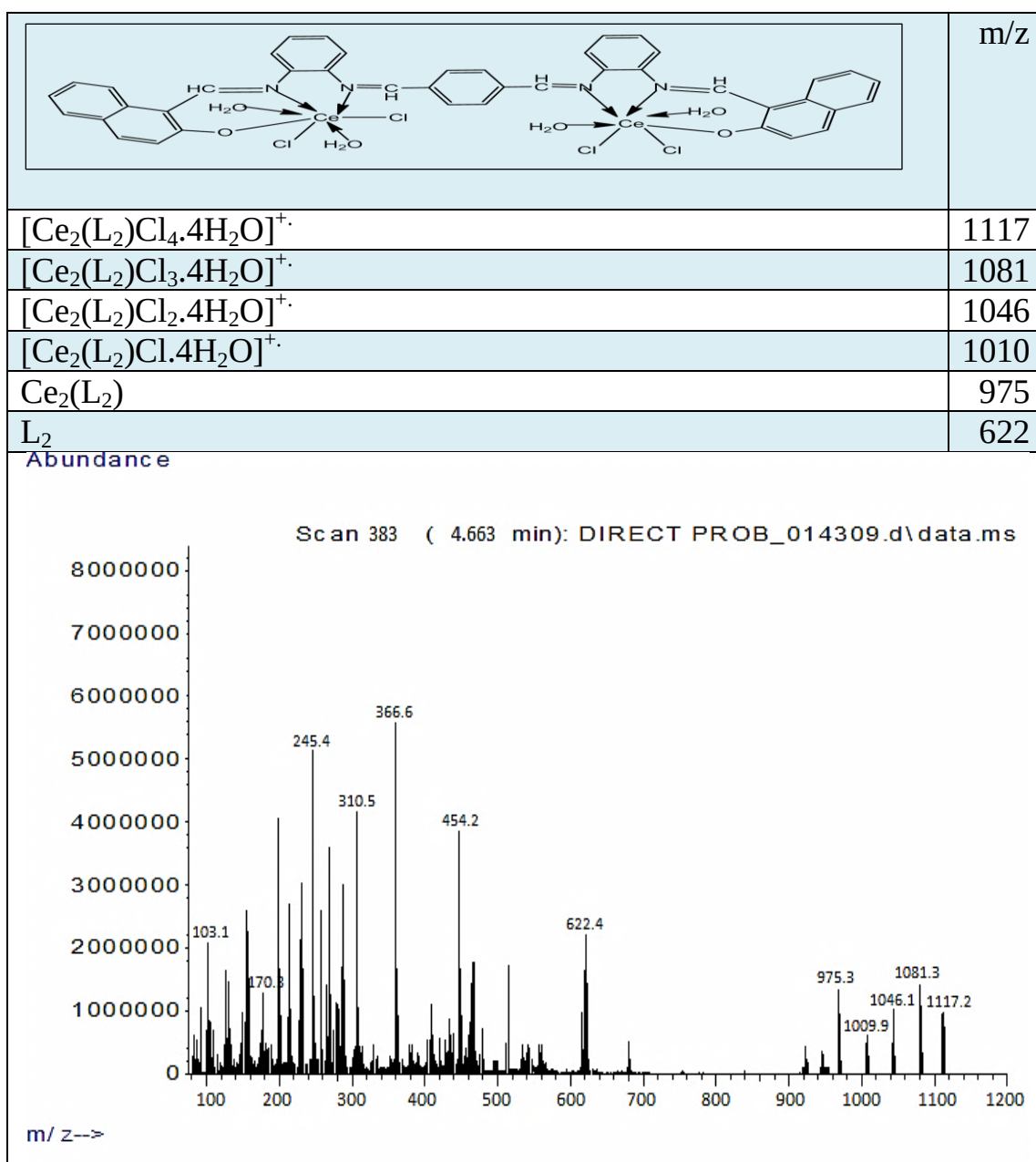


الشكل (24-3) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Ni}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_2]$

6-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد: $[\text{Ce}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}]$

عند ملاحظة طيف الكتلة للمعقد

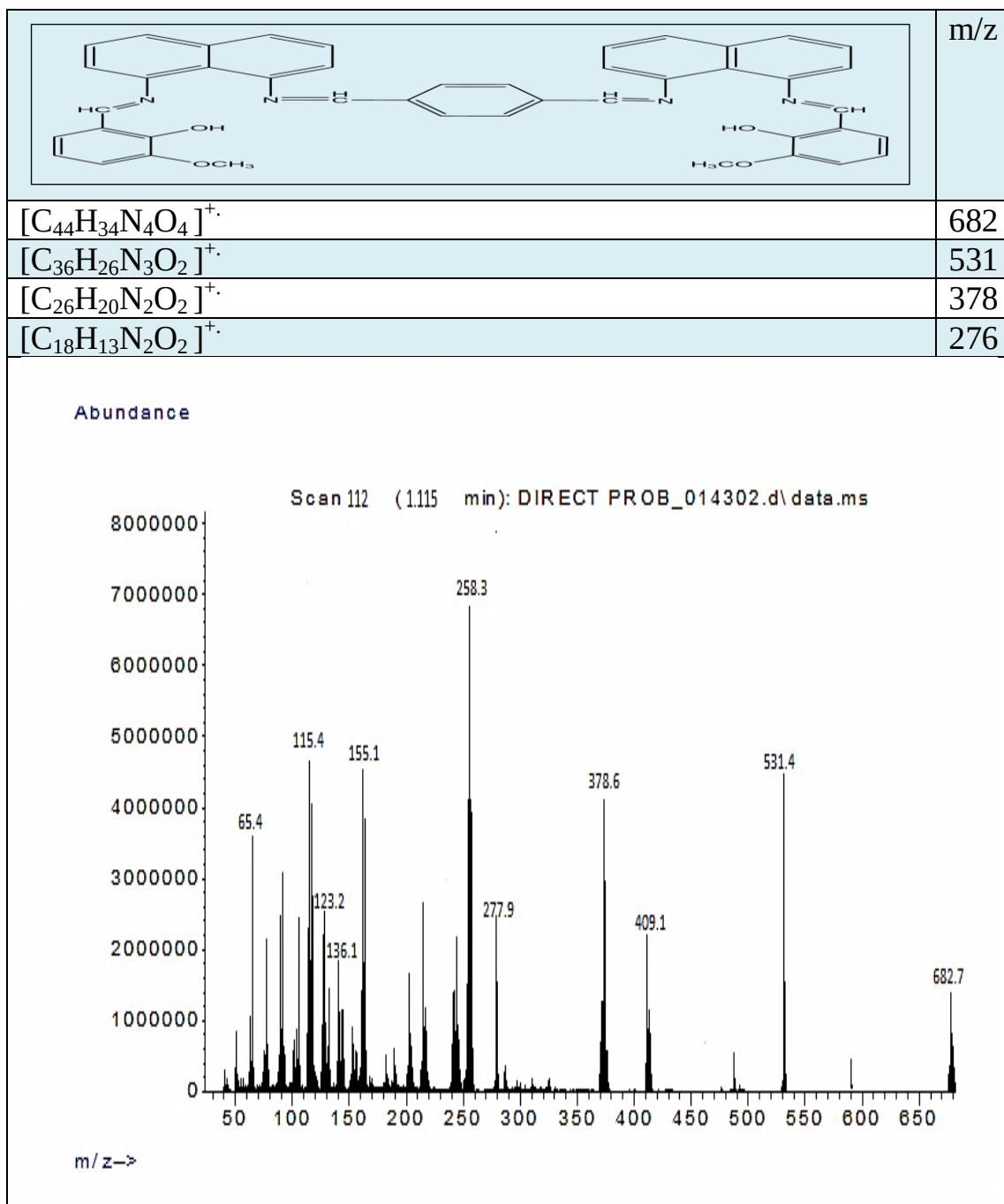
يتبين لنا بشكل واضح ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (1117) كما لوحظ ظهور حزم أخرى عند m/z (1081 و 1046 و 975 و 1010 m/z) وللأيونات $[\text{Ce}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_3.4\text{H}_2\text{O}]^+$ و $[\text{Ce}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_2.4\text{H}_2\text{O}]^+$ و $[\text{Ce}_2(\text{L}_2)\text{Cl}.4\text{H}_2\text{O}]^+$ و $[\text{Ce}_2(\text{L}_2)]$ على التوالي عائدة لخروج جزيئات الكلورايد والماء من المعقد مع ظهور حزمة الليكاند الثاني عند m/z (622) كما في الشكل (3-25) .



الشكل (3-25) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Ce}_2(\text{L}_2)\text{Cl}_4.4\text{H}_2\text{O}]$

7-5-1-3 طيف لكتلة لليكاند الثالث L_3 :

تم التعرف على صيغة الليكاند L_3 من خلال ملاحظة حزمة الأيون الجزيئي M^+ عند $682m/z$ مع ظهور حزم أخرى عند $531 m/z$, $378 m/z$, $276 m/z$) عائدة للأيونات $[C_{36}H_{26}N_3O_2]^+$ و $[C_{26}H_{20}N_2O_2]^+$, $[C_{18}H_{13}N_2O_2]^+$ على التوالي كما في الشكل (26-3) .

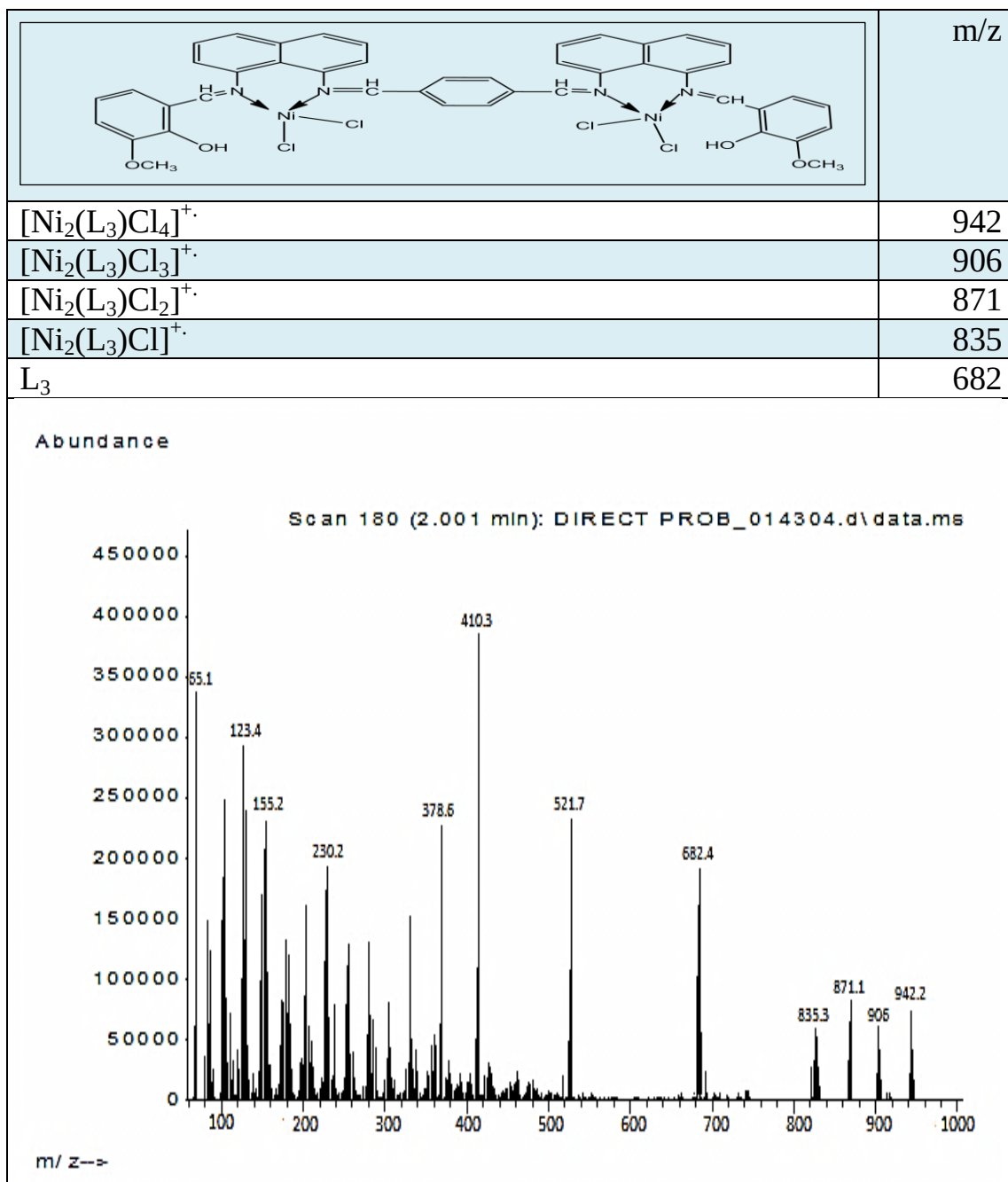


الشكل (26-3) طيف الكتلة لليكاند L_3

8-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد: $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_4]$

عند مشاهدة طيف الكتلة للمعقد يتبين لنا

ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (942) كما لوحظ ظهور حزم أخرى عند 906 m/z ، 871 m/z ، 835 m/z ، للأيونات $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_3]^+$ ، $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_2]^+$ ، $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}]^+$ على التوالي عائدة لخروج أيونات الكلورايد مع ظهور حزمة الليكاند الثالث عند m/z (682) كما في الشكل (27-3).

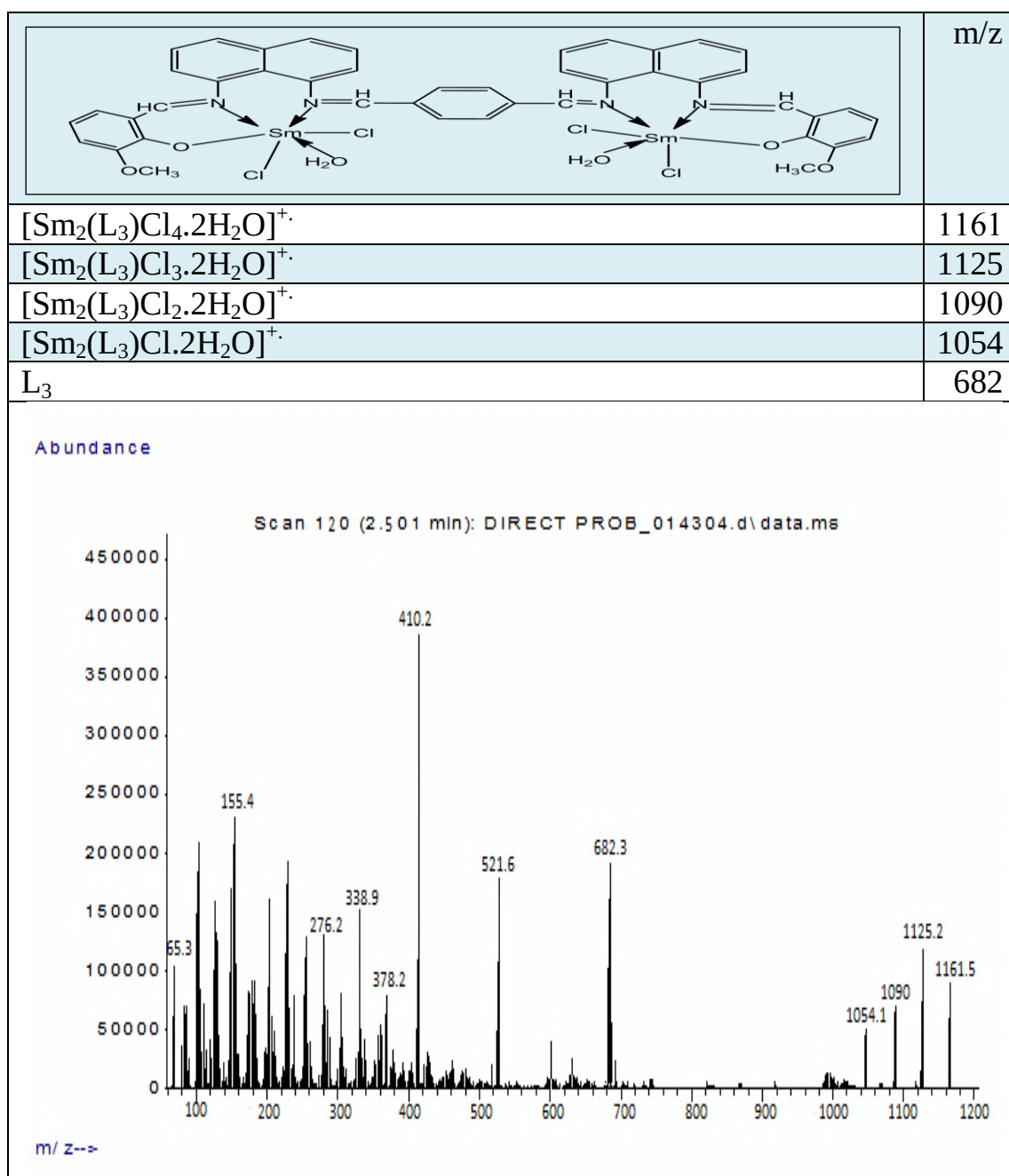


الشكل (27-3) طيف الكتلة للمعقد $[\text{Ni}_2(\text{L}_3)\text{Cl}_4]$

9-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد: $[Sm_2(L_3)Cl_4.4H_2O]$

لقد لوحظ في طيف الكتلة للمعقد

ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (1161) كما لوحظ ظهور حزم أخرى عند m/z (1090 , 1125 , 1054) للأيونات $[Sm_2(L_3)Cl_3.4H_2O]^+$, $[Sm_2(L_3)Cl_2.4H_2O]^+$, $[Sm_2(L_3)Cl.4H_2O]^+$ على التوالي عائدة لخروج ايونات الكلورايد من المعقد مع ظهور حزمة الليكاند الثالث عند m/z (682) كما في الشكل (3-28) .

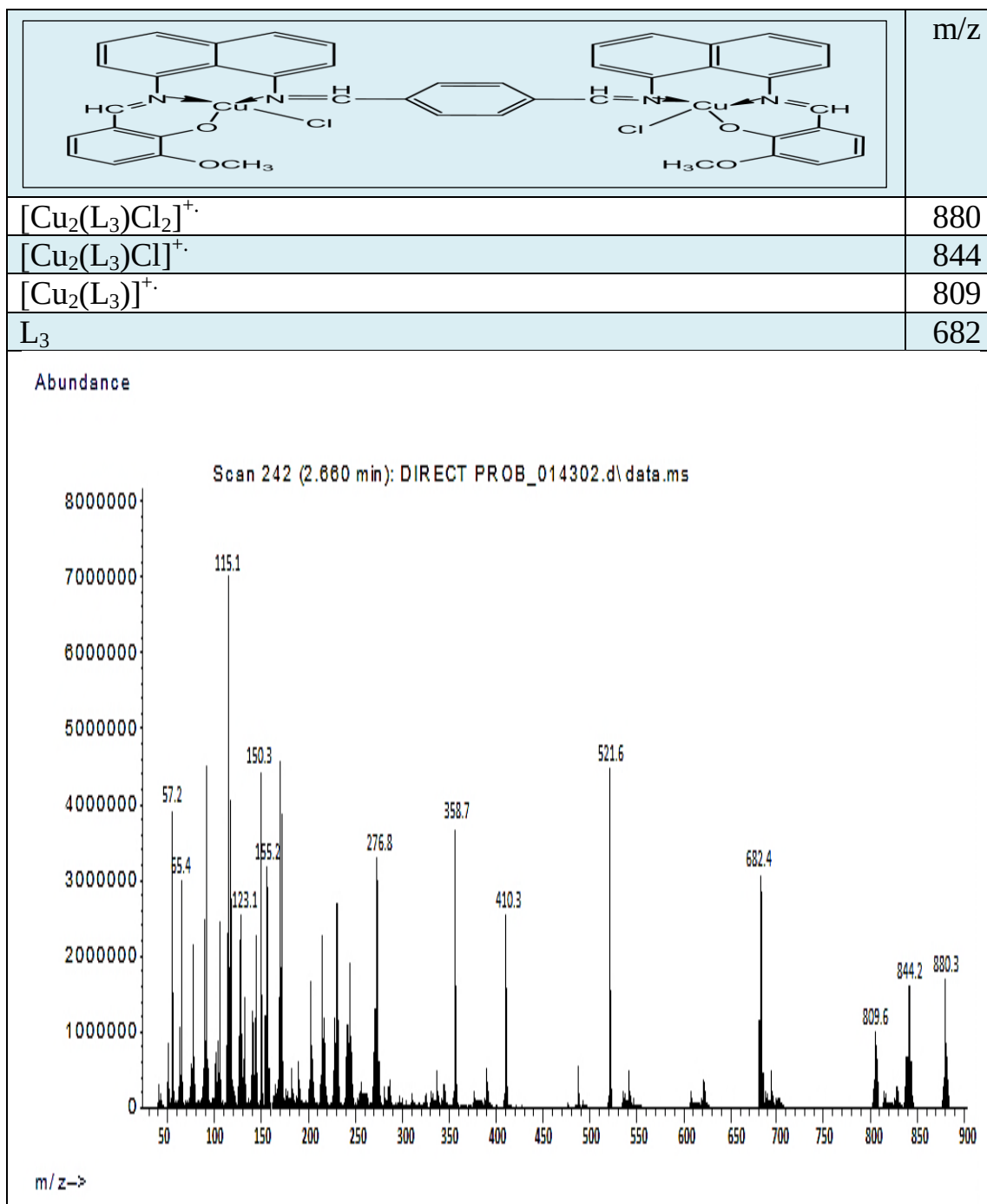


الشكل (3-28) طيف الكتلة للمعقد $[Sm_2(L_3)Cl_4.4H_2O]$

10-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد: $[Cu_2(L_3)Cl_2]$

لقد لوحظ في طيف الكتلة للمعقد

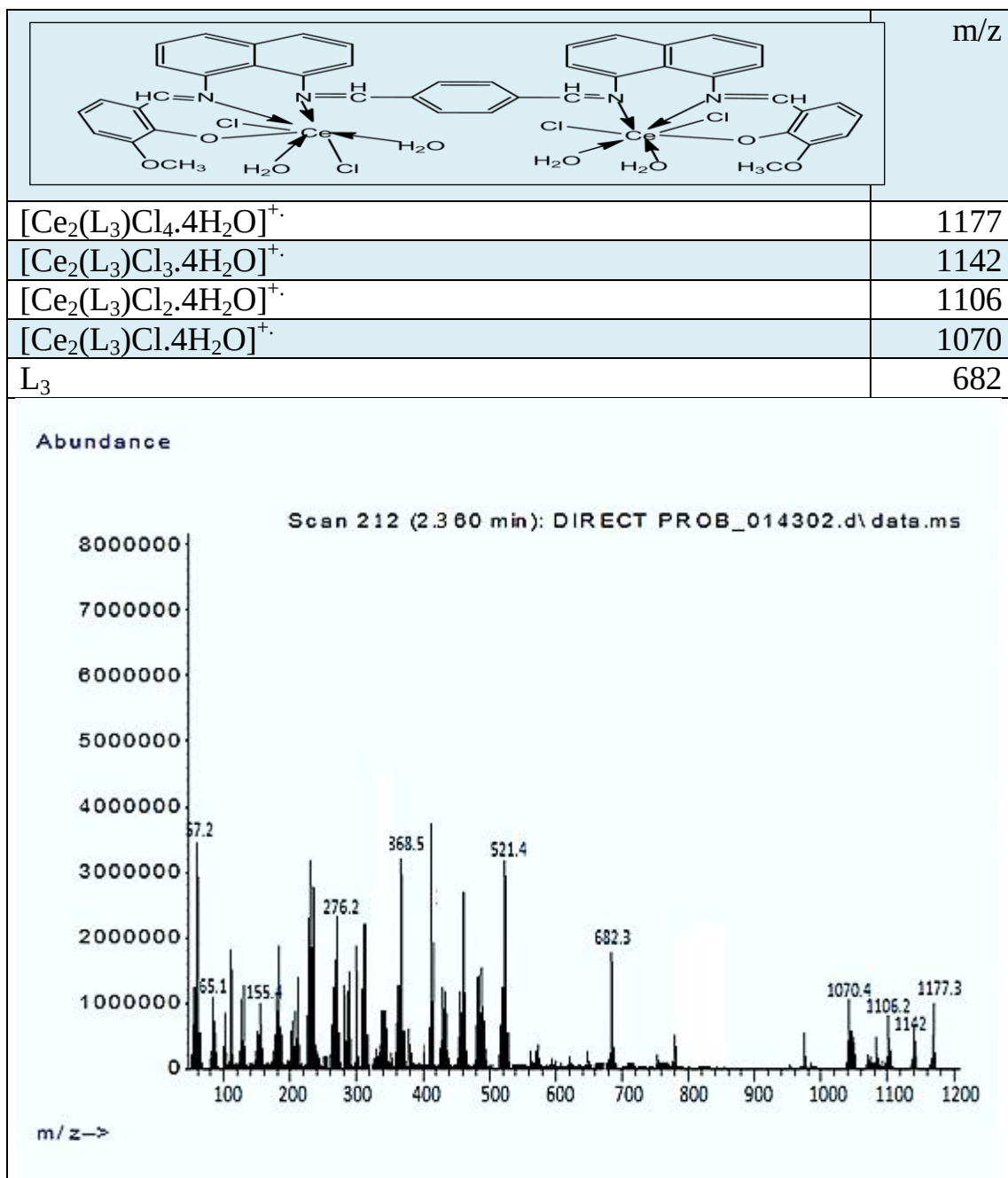
ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (880) كما لوحظ ظهور حزم أخرى عند m/z 844, 809 (لأيونات $[Cu_2(L_3)Cl]^+$, $[Cu_2(L_3)]^+$ على التوالي عائدة لخروج أيوني الكلورايد مع ظهور حزمة الليكاند الثالث عند m/z (682) كما في الشكل (3-29) .



الشكل (3-29) طيف الكتلة للمعقد $[Cu_2(L_3)Cl_2]$

11-5-1-3 طيف الكتلة للمعقد : $[Ce_2(L_3)Cl_4.4H_2O]$

لقد لوحظ في طيف الكتلة للمعقد ظهور حزمة الأيون الجزيئي (M^+) عند m/z (1177) كما لوحظ ظهور حزم أخرى عند m/z (1142، 1106، 1070) للأيونات $[Ce_2(L_3)Cl_3.4H_2O]^+$ ، $[Ce_2(L_3)Cl_2.4H_2O]^+$ ، $[Ce_2(L_3)Cl.4H_2O]^+$ على التوالي عائدة لخروج أيونات الكلورايد من المعقد مع ظهور حزمة الليكاند الثالث عند m/z (682) كما في الشكل (30-3).



الشكل (30-3) طيف الكتلة للمعقد $[Ce_2(L_3)Cl_4.4H_2O]$

6-1-3 التوصيلية الكهربائية المولارية : Molar Electrical Conductivity

تعد التوصيلية الكهربائية من الوسائل المهمة والبسيطة في تحديد الصيغ الأيونية للمعقدات التناسقية في محاليلها ، حيث تتناسب طرديا مع عدد الأيونات التي يحررها المعقد في المحلول . وتأخذ التوصيلية الكهربائية قيما واطئة عندما لا يملك المعقد صفة أيونية⁽¹⁴⁴⁾، كما لا يفضل استخدام الماء كمذيب في عملية قياس التوصيلية الكهربائية للمعقدات التناسقية وذلك لقدرة بعض المعقدات على التحلل المائي أو لصعوبة إذابتها . وتستعمل مذيبيات عضوية مثل ثنائي مثيل فورماميد و ثنائي مثيل سلفوكسيد ونايتروميثان وغيرها حيث يكون المذيب خاملا بالنسبة للمعقد ويمتلك ثابت عزل كهربائي عاليا ولزوجة واطئة⁽¹⁴⁵⁾ . ويمكن حساب التوصيلية المولارية من العلاقات الآتية:

$$L_{\text{Complex}} = A_{\text{Solution}} - A_{\text{Solvent}}$$

$$K = L_{\text{Complex}} \times K_{\text{Cell}}$$

$$\Lambda_m = 1000K/C$$

K_{Cell} = ثابت الخلية ، L_{Complex} = توصيلية المعقد ، A_{Solution} = توصيلية المحلول
 A_{Solvent} = توصيلية المذاب ، K = التوصيل النوعي ، C = التركيز المولاري ، Λ_m = التوصيلية المولارية .

تم قياس التوصيلية المولارية لمحاليل المعقدات الصلبة لأيونات Cu(II) و Ni(II) و Sm(III) و Ce(III) مع الليكاندات L_1 , L_2 , L_3 ودرجت النتائج في الجدول (4-3)

لقد تبين من قيم التوصيلية المولارية المقاسة عند التركيز $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ وفي درجة 25°C ان جميع المعقدات تسلك كمركبات متعادلة (غير الكتروليتية)⁽¹⁴⁶⁾ لأنعدام الصفة الأيونية فيها اذ تراوحت قيم التوصيلية الكهربائية لها ما بين (10←25)، كما تم التأكد من عدم وجود ايونات الكلوريد خارج الكرة التناسقية للمعقدات من خلال اضافة محلول مائي لـ AgNO_3 الى محلول المعقد المذاب في ثنائي مثيل فورما اميد حيث لوحظ عدم تكون راسب ابيض مع جميع المعقدات مما يؤكد عدم وجود ايونات للكلوريد خارج الكرة التناسقية. أن النتائج التي تم الحصول عليها كانت متوافقة مع الصيغ الجزيئية المقترحة للمعقدات المحضرة .

7-1-3 الحساسية المغناطيسية : Magnetic susceptibility

تستعمل قيم حسابات العزوم المغناطيسية (μ_{eff}) للمعقدات للحصول على ادلة تعزز من استنتاج الهيئة الفراغية للمعقدات المقترحة ، اظهرت النتائج الموضحة في الجدول (3-4) انخفاضاً في قيم العزوم المغناطيسية لجميع معقدات ثنائية النواة مما يؤكد انها من نوع واطئة البرم اي ان بعض الليكاندات المحضرة تعتبر ليكاندات قوية كذلك يعود السبب في انخفاض تلك العزوم لأن المعقدات المحضرة هي ثنائية النواة حيث ان الوضع الفراغي للجزيئات يولد نوعاً من التداخلات بين العزوم المغناطيسية في التبادل المضاد للفير ومغناطيسية⁽¹⁴⁷⁾.

أظهرت نتائج قيم الحساسية المغناطيسية لمعقد النحاس ثنائي النواة مع الليكاند الأول (1.56 B.M) وهي قيمة مقارنة لهيئة رباعي السطوح ، اما قيمة العزم المغناطيسي لمعقده مع الليكاند الثالث (1.37 B.M) وهي قيمة مقارنة لهيئة المربع المستوي وهذا يؤكد كون الليكاند قويا عمل على دفع الألكترون المنفرد في الأوربتال 3d الى 4P .

لم تظهر معقدات النيكل مع الليكاند الثاني الصفة المغناطيسية، وكذلك معقده مع الليكاند الثالث لم يظهر الصفة المغناطيسية مما يؤكد على ازدواج جميع الكتروناته في الأوربتال 3d وهيئته الفراغية المقترحة هي المربع المستوي . اما معقدات ثنائية النواة لعناصر اللانثيدات Sm, Ce مع الليكاندات الثلاثة اظهرت قيم للعزوم المغناطيسية تتراوح بين (1.33B.M←2.29) مع التناسق السباعي حيث يكون الشكل المقترح هو ثنائي الهرم الخمسي ، ماعدا معقد الليكاند الثالث مع السامريوم فإنه اظهر الشكل ثماني السطوح وبتناسق سداسي .

جدول (4-3) التوصيلية الكهربائية والحساسية المغناطيسية والشكل الفراغي للمعقدات

No.	Complexes	Λ_m (s.cm .mol ⁻¹)	μ_{eff} (B.M)	structure
1	[Cu ₂ (L ₁)Cl ₂]	22	1.56	Tetrahedral
2	[Cu ₂ (L ₃)Cl ₂]	16.2	1.37	Square planer
3	[Ni ₂ (L ₂)Cl ₂]	24.3	dimagnetic	Square planer
4	[Ni ₂ (L ₃)Cl ₄]	12.6	dimagnetic	Square planer
5	[Sm ₂ (L ₁)Cl ₄ .4H ₂ O]	11.28	1.45	Pentagonal-bi pyramid
6	[Sm ₂ (L ₃)Cl ₄ .2H ₂ O]	10	1.33	Octahedral
7	[Ce ₂ (L ₂)Cl ₄ .4H ₂ O]	13	2.19	Pentagonal-bi pyramid
8	[Ce ₂ (L ₃)Cl ₄ .4H ₂ O]	19.53	2.29	Pentagonal-bi pyramid

الأستنتاجات

والتوصيات

Conclusions & Recommendations

Conclusion : الاستنتاجات

- 1- قواعد شف المحضرة لها القابلية على تكوين معقدات فلزية مع العناصر الانتقالية ثنائية التكافؤ ومع عناصر اللانثيدات ثلاثية التكافؤ .
- 2-المعقدات المحضرة تمتلك صيغ عامة مختلفة نتيجة لأختلاف طبيعة التناسق بين العناصر الانتقالية واللانثيدات
- 3- أن نتائج طيف الأشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الكتلة والتحليل الدقيق للعناصر والحساسية المغناطيسية والتوصيلية الكهربائية اكدت الصيغ الجزيئية المقترحة للمعقدات المحضرة .
- 4-من خلال نتائج التشخيص تبين ان المعقدات المحضرة تمتلك اشكال فراغية مختلفة مثل رباعي السطوح والمربع المستوي وثمانى السطوح وثنائى الهرم الخمسى .

Recommendation : التوصيات

- 1-أمكانية تحضير معقدات قواعد شف لعناصر لانثيدية او اكتينيدية بتكافؤات مختلفة واستخدامها في عدة تطبيقات .
- 2-امكانية استخدام مركبات ثنائى أمينو او ثنائى كيتو متجانسة او غير متجانسة لتحضير ليكاندات جديدة .
- 3-أمكانية تحضير معقدات لقواعد شف ثنائية النواة غير متجانسة للعناصر الانتقالية مع اللانثيدات او الأكتينيدات .

المصادر

References

- 1-G. W. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A.Mc. Cleverly ;Comprehensive Coordination Chemistry; .Ist.ed., Pergamon press ,Oxford , England ,715-735, (1987)
- 2 -W. R. Paryzek, M.T. kaczmarek, V. patroniak and I. P. Markiewicz; *Inorganic Chemistry Communications*, 6, 26-29 ,(2003)
- 3- A. Kriza, L. Mitu, N. Stanica; *Rev .Chim. Bucharest.*;. 2, pp. 137. 2005)
- 4 - H. Schiff ; *Ann. Suppl.* 343 (3) (1864).
- 5 -J. Zhang, F. Pan, H. Cheng and W. Du; *Russian. J. Coord. Chem.*; 36(7),514-519,(2010) .
- 6 -R. Radfard and Anita Abedi; *J. A. Chem. Res.*; 9 2, 59-65 (2015)
- 7 - Z. Hussain, E. Yousif and B. Taher; *Lambert academic publishing*, Germany, (PP. 20,(2015).
- 8 -A.S. Kirdant , B. K. Magar and T. K. Chondhekar ;*J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A*;. 2, No.1, 147-153, (2012) .
- 9 -M.R. Maurya, M.Kumar, S.J.J. Titnichi, H.S. Abbo and S.Chand ;"*Catal. Lett*;(86),p. 97-105 (2003) .
- 10 -B.Scheuer,Lamalle and G.Durocher Can;*J.Spectrosce.*,(21) P.165 (1976)
- 11 -X.H. Lu , Q.H. Xia , H.J. Zhan and H.X. Yuon ;" *J. Mol. Catal. (A) . Chem*; (250) p.62-2 (2006).
- 12 -L. Narayana, S. Uvarapu, A.Yana reddy, P. Bobbala, H. Inseong and V. Ammireddy, "*E-J Chem*", (6), 459-465, (2009).

- 13 -G.Meritxell, B. Emilie and R. Yolanda; *J.Comb. Chem.*; 2,5, (2003) .
- 14 -M.A. Bhat; *Medicinal Chemistry Research. Med. Chem. Res*; 9: 4455,(2013).
- 15 -M. A. Shallal and H. Abbas Mahdi ; *Journal of Natural Sciences Resea rch*;;6, No.11,(2016)
- 16 - C. Karakayaa, B. Dedeb and E. Cicekc ; *Acta. Phs. Poloni . CA A* ,. 129,p. 18–23, (2016) .
- 17-E.Akile,M.Usharani and R.Rajavel; *International Journal of Adva nced Scientific and Technical Research* , Issue 3 5,(2013)
- 18 - D. Karunaker, T. Baskara Rao, B. Srinivas, A. Mallikarjun and M. Ashok ; *Scholars Research Library, Der Pharmacia Lettre* , , 8 (20):79-83 (2016)
- 19 - A.Panja , T.K.Mandal ; *Indian Journal of Chemistry* ; 55A , P.137-144 , (2016)
- 20 - K. Brodowska and E. Lodyga-Chruscinska ; *ChemInform*; 46(11) 2015)
- 21 - Płotka-Wasyłka , J. M. Morrison, C. Biziuk, and Namieśnik; *J. Chemical Reviews*; 115(11), p. 4693-4718.(2015).
- 22 -H. H.Monfred , O. Pouralimardan and C . Jamak ; *Z. Nature forsch.*, 62 , P. 717 (2007).
- 23 -A. M. Ali , A. H. Ahmed , T. A. Mohamed and B. H. Mohamed; *J. Appl. Sci. Res.*,. 32, P. 109-118 (2007).
- 24 -J. Zhu, L. Chen, H. Wu and J. Yang; *Chin. J. Chem.*, 27(10), 1868,(2009)
- 25 -R. S. Varma, R. Dahiya and S. Kumar; *Tetrahedron Lett.*, 38, 2039,(1997)

- 26 - G. G .Mohamed; *Spectrochim. Acta A*; (64),pp 188 (2006).
- 27 -N. Raman and D. Raja; *Indian J. of chem.* , (46)pp.1611-1614 (2007)
- 28 -A.S.Marroof : ***Eng. &Tech.Journal*** ,.27 ,No.6 , (2009)
- 29E.Dikumar ;*Russian J. of Org. Chem.*;" (42), pp.1293-1298 (2006)
- 30 - H. Keypour , S. Salahzadh ,R. Prichard and R. Parish; *Polyhedron* , 19 ,1633-1637 , (2000).
- 31 - H. K. Pour , S.Salehaden and R.V. Parish ;" *Molecules*;" (7), pp140-144, (2002).
- 32 - M.M.Mashaly ,Z.H.Abd-Elwahab and A.A.Faheim ; *J. Chin.Chem.Soc.*, Vol.51,No.5A pp.901-915 , (2004).
- 33- R. Kavrvempu and V. Tharaneeswaran ; *J. Chem. Sci. Indian Academy of Sci.* (117),pp .235-238, (2005).
- 34- L.G.Wade , Jr. Organic Chemistry 6th Ed ; *Pearson Prentice Hall* , pp.840,841 ,(2006).
- 35- S.Baluja, A.Aolanki and N.Kachhadia; *J. Iran. Chem.Soc.*, 3, 312, (2006)
- 36- Yi-Mei Xu, Kuan Li, Yuhong Wang, Wei Deng and Zi-Jian Yao ; *Polymers* , 9, 105 , (2017).
- 37-N.Z.N. Hashim and K. Kassim ; *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(1): 28-36, (2014).
- 38- S.N. Shukla, P. Gaur P, J.P. Gupta, S. Mathews, N. Rai; *Int. J. Basic App. Chem. Sci.*, 5(1), 18-28.(2015).

- 39-** R. R. Khojasteh ; *Journal of Applied Chemical Research*, 11, 1, 63-70 (**2017**)
- 40-**D. Sathis Kumar and A.K .Ibrahim Sheriff; *Res. J. Chem. Sci* , 6(2), 1-9, February (**2016**).
- 41-**I. A. Mohammed Saif ; *Journal of Medicinal Chemistry and Drug Discovery*, Issue 03,. 02, pp. 93-107, 8 January(**2017**) .
- 42-**N. Srividhya and Dr. Arulanantham Xavier ; *IJREAT*, 4, Issue 6, Dec - Jan, (**2017**) .
- 43-** F. Nworie; *Journal of Analytical & Pharmaceutical Research* , 3, Issue 6 , ((**2016**)).
- 44-**K.A.Thankar,B.M.Bhawal and A.B.Dumir;*J.Indian Chem.Soc.*394,PP 310-321,(**2013**).
- 45** - Kadhiraivasivasamy K, Sivajiganesan S, Periyathambi T, Nandhakumar V, Chidhambrams and Manimekalai R; *Modern Chemistry & Applications*, 5 • Issue 1 , 1000197,(**2017**).
- 46-**S.Toliwal and P. Tegas; *J .of Scientific industrial research*, (69),pp. 4347,(**2010**).
- 47-**A. Lees,A.Gennaro and E.Vianello; *J.Electroanal Chem.*, (444),pp 241245,(**1999**).
- 48-** S. BharathiI. R. Celine RoseM. P. KannaD. Mohan and A. Jeya Rajendran ; (*IJSRME*), ISSN2455 – 5630, (**2016**) .

- 49-A. Gamma and L.Z. Fiores; *Tetrahedrao.asymmetr*, (13) , 149, (2002).
- 50- Y. H. Al-Araji, J. K. Shneine and A. A. Ahmed ; *IJRPC*, 5(1), 41-76, (2015)
- 51-Y. Pradeep Kumar, T. S. Mohamed Saleem and K. R. Kumar ; *European Journal of Pharmaceutical and Medical Research* , ,3(8), 321-32 5,(2016)
- 52- S. Syed Tajudeen, G. Kannappan ; *Indian Journal of Advances in Chemical Science*; 4(1 40-48,) (2016).
- 53- F. Nworie, F. Nwabue, N. Elom and S. Eluu; *J. basic appl. Res*; 2(3): 295-305 ,(2016).
- 54- S. ChakrabartyGiri, D .Schollmeyer, H. Sakiyama, M. Mikuriya, A .Sarkar, S. Saha; *Polyhedron*, , 89 , 49-P-54 ,(2015).
- 55- P .Chakraborty and S. Mohanta; *Polyhedron*, 87, 98–108, (2015)
- 56-D. S. Badiger, R. S. Hunoor, B. R. Patil , R. S. Vadavi, C. V. Mangannavar, I. S. Muchchandi,Y. P. Patil, M. Nethaji and K. B. Gudasi ; *Inorganica Chim. Acta*, , 384, 197-203. (2012).
- 57-C. Valentina; *T. U.P.B. Sci. Bull.*, Series B,. 74, Iss. 1, (2012)
- 58-R. A. Ahmadi and S. Amani ; *Molecules*, 17, 6434-6448, (2012).
- 59-S.Kumar,D. Nathdhar and P.N.Saxena; *J.sci.&indus .resch.*, 68, 181, (2009)
- 60-E. Pahonțu , D.C. Ilieș , S. Shova , C. Paraschivescu , M. Badea , A. Gulea and T. Roșu; *Molecules*, 20, 5771-5792,(2015).

- 61- S. saha, A. sasmal, C. R. Choudhury, C. J. Gómez-Garcia, E. Garribba and S. Mitra; *Polyhedron*, 69 ,262, (2014).
- 62- D. Venegas-Yazigi, D. Aravena, E. Spodine, E. Ruiz and S. Alvarez; *Coord. Chem. Rev.* 254 , 2086, (2010).
- 63- R. Vafazadeh, B. Khaledi, A.C. Willis, M. Namazian; *Polyhedron*; 30 1815, (2011).
- 64- Z .Yu ,L .Chang , P .Sun and M .He; *Acta Cryst* ,65 , 119-120 (2009)
- 65- A .Thevenon, J.A .Garden, A.J.P .White and C.K .Williams; *Inorg. Chem.*, 54, 11906–11915 , (2015).
- 66- M .Sarwar, A.M. Madalan, C .Maxim, M. A .Andruh; *Revue Roumaine de Chimie*, 57, 687–691, (2012).
- 67- You, Z.-L.; lu, Y.; Zhang, N.; Ding, B.-W.; Sun, H.; Hou, P.; Wang, C.; *Polyhedron*, 30, 2186–2194 , (2011).
- 68-A .Bhattacharyya, S. Roy, J. Chakraborty, S .Chattopadhyay; *Polyhedron*, 112, 109–117 , (2016).
- 69- T .Hayashi; *Eur. Chem. Bull.*, 2, 49–57, (2013).
- 70- V. Tudor, V. Kravtsov, M. Julve, F. Lloret, Y.A. Simonov, J. Lipkowski, V. Buculei and M. Andruh; *Polyhedron* ;20 , 3033, (2001).
- 71- S .saha, D .Biswas, P.P .Chakrabarty, D .Schollmeyer, A.D .Jana. H .Sakiyama and M .Mikuriya; *Inorg. Chem. Commun.*, 36, 212–215, (2013).

- 72- J.P .Costes, F .Dahan and J .Garcia-Tojal; *Chem. A Eur. J.*, 8, 5430–5434, (2002).
- 73- S .Orita, T .Akitsu; *Open Chem. J*, 1, 1–14, (2014).
- 74- D. E .Fenton, S. E. Gayda, U .Castellato, P. A .Vigato and M .Vidali; *Inorg. Chirni. Acta.*,27,9 , (1978).
- 75-F. A. Mautner ,R. C. Fischer, M. Spell, A. R. Acevedo, D. H. Tran and S. S. Massoud ; *Crystals*, 6, 91 , (2016).
- 76- P. S. More and B. H. Mehta ; *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*,. 48, pp 1-13, (2015).
- 77- M.R. Karekal and M.B.H .Mathada; *Turk. J. Chem.* , 37, 775 – 795 (2013).
- 78- P. Jayaseelan, S. Prasad, S. Vedanayaki and R. Rajavel; *Euro J.Chem*;2(4): 480-484, (2011).
- 79- S. Z. Bootwala; *International Journal of Innovative Research in Science Engineering and Technology* ;. 5, Issue 3, March (2015).
- 80- M. Usharani, E. Akila and R. Rajavel ;*J.Chem.Bio. Phy .Sci.*,.2.No.2,677-682,(2012).
- 81-N. Panda, S. K. Tripathy, N. K. Behera, A. K. P and a, P. K. Das ; *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*,2 Issue 4, April (2015)
- 82- A. M. Khedr and H. M. Marwani ; *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 10074 – 10093, (2012).
- 83- E. Akila e ; *I. J. Adv. Sci. T. Res.* ; 5,p.198-206. (2013).

- 84-** P. S. More and B. H. Mehta ; *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* ;. 48, pp 1-13 , **(2015)**.
- 85-** P. K. Das, and N. K. Behera ; *IJISSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*,. 3 Issue 1, January **(2016)**.
- 86-** R.Rajavel, M. Senthil and C.Anitha ; *E.J. Chem. Soc.*,vol.5,No.3, p. 620. **(2008)**.
- 87-** A. D. Koola, J. Padman, R. K. Anto, Nikhil C. R., Amruth T. M. Nithin and M.George ; *International Journal of Advances in Engineering & Scientific Research*,.4, Issue 1, pp 13-23, Jan-**(2017)** .
- 88-**F. CIOLAN,L. PATRON, L. MARUTESCU, M. C. CHIFIRIUC ; *FARMACIA*, 63, 1 , **(2015)** .
- 89-** D. Shakila¹ and K. Geetha ; *World Journal of Pharmaceutical Research* , 4, Issue 2, **(2015)**.
- 90-** R. Venkatesh and K. Geetha ; *SOJ Mater Sci Eng*. 3(2), 1-5 , **(2015)**.
- 91-** D. Sandhanamalar, S.Vedanayaki and R. Rajavel ; *International Journal Of Pharmacy&Technology* ,. 4 | Issue No.1 | 4018-4031, **(2012)**.
- 92-**A.M. Jaber and A.E.Alnaser ; *J. Talanta*.. 44, No 10, PP.1719-1728, **(1997)**.
- 93-**Billard.I ; *Elsevier Science Publication* ,. 40, PP(301–553).**(2013)**.
- 94-** G .Zucchi, & X. F .Le Goff; *Inorganica Chimica Acta*, 380, 354–357.,**(2012)**.
- 95-**M.L. Kahn , T.M. Rajendiran, Y. Jeannin, C. Mathonie`re and O. Kahn; *C. R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, Chimie : Chemistry*, 3 ,131–137, **(2000)**.

- 96-** S .Chandra and S .Agrawa;*Spectrochimica Acta Part A*,124(24): 564-570. (2014).
- 97--** L. Liu, M.S. Alam and D. Lee ; *Bull. Korean Chem. Soc.*,. 33, No. 10 , 3361-3367 , (2012).
- 98-** V. Milosavljevic, P. Kopel , M. Rodrigo , K. Cihalova, A.Moulick , D. Wawrzak and R. Kizek ; *Journal of Metallomics and Nanotechnology*, 3, 81—89, (2015).
- 99-** E .Harrison; *Acta Chem Scand.*, , 27, 2827, (1975).
- 100-**K. ARORA, M. Sharma and K.P. Sharma ; *E-Journal of Chemistry* , 6(S1), S201-S210, (2009).
- 101-** K. Binnemans, K. Lodewyckx, T. Cardinaels, T. N. Parac-Vogt, C. Bourgogne, D. Guillon, and B. Donnio ; *Eur. J. Inorg. Chem*, 150–157, (2006).
- ; *Journal of Institute of Science and Technology* , 19(1): 19-24, (2014).
- 102-** P. R. Shakya , C. S. Tamrakar
- 103-** L.Dyers Jr.; *ETD Collection for AUC Robert W. Woodruff Library,Atlanta University Center*,Paper 2360. (2007).
- 104-** U.Casellato,D.Fregona,S.Tamburini,S.Sitran,P.Vigato; *Inorg .Chim.*
- 105-**N. Kumari, V.K. Yadav, S. Zalis and L. Mishra; *Indian J. Chem.*, 51A, 554. (2012).
- 106-** K. Krishnankutty; *J. Ind. Chem. Soc.*, 87, 667, (2010).

- 107-**R. Pallikkavil , M. B. Ummathur and K. Krishnankutty ; *Scholars Research Library* , 4 (5), 2223-2227, **(2012)**.
- 108-** S. Arunachalam ; *Spectrochimica Acta Part A*, 74, 591–596, **(2009)**.
- 109-** M. J. Mahmoud, A .T. Numan and O.B. Al-Obaidi; *Journal of Al-Nahrain University, Science* ,.16 (1), p.82-63, **(2013)**.
- 110-**M. Usharani, E. Akila & R. Rajavel ; *International Journal of Medicine and Pharmaceutical - M Sciences (IJMPS)*;. 3, Issue 3, , 9-22, Aug **(2013)**.
- 111-** A. Mumtaz, T. Mahmud, MR .Elsegood and GW .Weaver; *Journal of Nuclear Medicine & Radiation Therapy* ; 7, Issue 6, ISSN: 2155-9619, **(2016)**.
- 112-** R. U. Ambhure, S. R. Mirgane, D. U. Thombal, R. B. Nawale, R. P. Marathe and R. P. Pawar ; *Modern Organic Chemistry Research*;. 2, No. 1, February **(2017)**.
- 113-** Z. Tohidiyan , I. Sheikhshoaie and M. Khaleghi ; *Int. J. Nano Dimens.*; 7 (2): 127-136, **(2016)** .
- 114-** Bharati KT, Gujarathi DB, Tryambake PT, Hase GJ, Gaikwad RK and Khatal MB ; *Pelagia Research Library , Der Chemica Sinica* ,8(2) 223-228, **(2017)**.
- 115-** V. Goel, Sonika, R. Malhotra ; *Der Pharma Chemica* ; 9(2):60-66, **(2017)**.
- 116-** S. C. Gautam; *A Review.*; 5 (2), 27–41, **(2014)**.
- 117-** AS .El-Tabl, MM .Abdelwahed, MA .Wahba, NA .Abouelfadl; *Bioinorganic Chemistry and Applications*; 2015, 2015:1-14 **(2015)**.

- 118-** A. M. Rayaji, A. V. Agadihiremath; *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis* ; 3(1):1-12 , **(2016)**.
- 119-**K. Babu and P. Amutha; *Der Pharma Chemica*, 6(1):432-435**(2014)**.
- 120-**H. Guguloth ; *Asian J. Research Chem.*; 9(3) ISSN 0974-4169 March **(2016)**.
- 121-** F.Khan,F.Syed,A.Iqbal,Z.H.Khan and S.Khan ; *Asian Journal of Chemistry* ; 28 , No.8 , 1658- 1660 ,(**2016**).
- 122-** J. J. Jadeja, M. B. Gondaliya, D. M. Mokariya and M. Shah ; *World Scientific News*; 47(2) ,123-150, **(2016)**.
- 123-**H.N.Aliyu and R.S.Zayyan; *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*; Number 1 pp. 445-452**(2014)**.
- 124-** S. A. Shaker, Y. Farina and A. A. Salleh ; *Euro. J .Sci. Res.*; 33, (4), 702-709 **(2009)** .
- 125-** P. Job; *Ann. Chem.* , 115, 332, **(1938)** .
- 126-** V.Gomathi , R.Selvameena , R.Ubbalakshmi and G.Valarmathy ; *Orient.J.Chem*;. 29(2), 533-538 **(2013)** .
- 127-** K .Parameswari , S Chitra, A Kiruthika, and A Nagajothi ; *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* ;. 4 Issue 1 Page(186-197) , **(2013)**.
- 128-** Jasim A. A., M.Sc. Thesis, University of Baghdad, College of Education - Ibn-Al-Haytham,(**2009**).

- 129- K .Parameswari , S Chitra, A Kiruthika, and A Nagajothi ; *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences* ;. (4) Issue Page(186-197) , (2013).
- 130- R.M.Issa, A.M.Khedr and H.Rizk , *J. Chin. Chem. Soc.* , 55, 4, (2008) .
- 131- R. Aman, G. Matela, M. Upadhyay and T. Gangwar ; *Chem Sci Trans*; 2(2), (2013).
- 132- Al-Qhadeer A. H. D., M.Sc. Thesis, University of Baghdad, College of Education - Ibn-Al-Haytham,(2006)
- 133- I.Gamo;*Bull.Chem.Soc.*;34,760,1430 ,(1961)
- 134- K. Y. El- Baradie, *Montash. Chem.*,. 136 , 677. (2005)
- 135- T.A. Kabanos and J.M. Tsangari; *J. Coord. Chem.*; 13, 89. (1984).
- 136- F .Shabani, L .A. Saghatforoush and S .Ghammamy; *Bull Chem. Soc*; 24(2): 193, (2010) .
- 137- R. M. Patil, *Acta. Poloniae Pharmaceutica, Drugs Research*, 64(4), , 395-403. (2007)
- 138- V.Gomathi , R.Selvameena , R.Ubbalakshmi and G.Valarmathy ; *Orient.J.Chem*;. 29(2), 533-538 (2013) .
- 139- H. Naeimi and Z. S. Nazifi ; *Bull. Chem. Soc. Ethiop*; 27(1), 143-149. (2013).
- 140- R. Aman, G. Matela, M. Upadhyay and T. Gangwar ; *Chem Sci Trans*; 2(2), (2013).

- 141-** R. Aman and G. Matela ; *Journal of Chemistry* ; Volume 4, pages 2011(**2013**) .
- 142-** O. Aderoju A. Oni, Adeola ,A.Onyegbula, Kenneth and H. A. Titilayo ; *International Research Journal of Pure &Applied Chemistry*; 2(3): 211-220, (**2012**)
- 143-** G. Denizli¹, Sevi Öz,, A .Atakol , E. K. İnal and M. A. Akay ,*SDU Journal of Science(E-Journal)*, 8 (1): 106-113 (**2013**)
- 144-** D.A.Skoog;"*Fundamental of Analytical chemistry*",5th ed.,New York, 87,24-44, (**1988**) .
- 145-** A.Iqbal, H.L.Siddiqui, C.M.Ashraf, M.Ahmad and G.W.Weaver , *Molecules*, 12,245-254, (**2007**).
- 146-** N. Raman, S. Ravichandran and A.Kulandaisamy, *Asian J. Chem.*, 14, 1261, (**2002**)
- 147-** T. A. Kabanos and J. M. Tsangaris; *J.Coord.Chem.*,13, 89(**1984**) .

Abstract

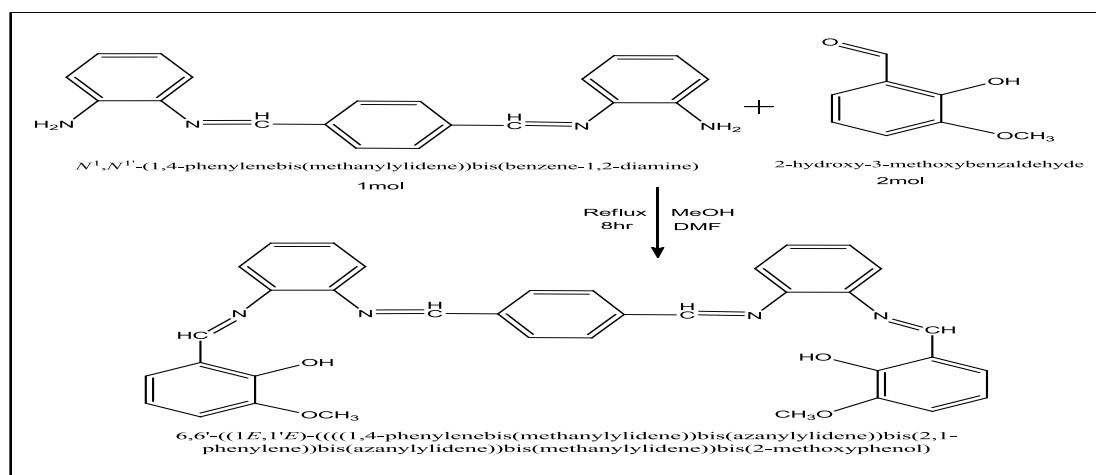
The study comprise Synthesis and Characterization of three schiff bases and Their Binuclear Complexes , These ligands were prepared by reacted of terephthaldehyde with(1,2-phenylenediamineand 1,8naphthalindiamine) then reacted product compounds with (o-Vanillin and 2-Hydroxy-1-naphthaldehyde) to give the following ligands:

$L_1 = 6,6'-((1E,1'E)-((((1,4-Phenylenebis(methanylylidene)) bis (azany ly lidene))bis(2,1- phenylene))bis(azanylylidene bis (methany lylidene) bis (2- methoxyphenol)) .$

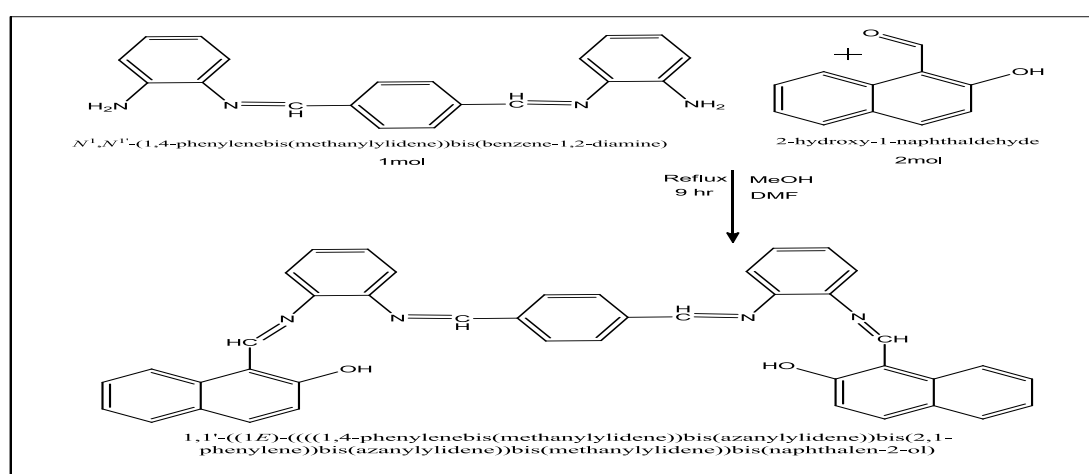
$L_2 = 1,1'-((1E)-((((1,4-phenylenebis(methanylylidene)) bis (azanylylidene))bis(2,1- phenylene))bis(azanylylidene))bis (methanylylidene) bis (naphthalene-2-ol) .$

$L_3 = 6,6'-((1E,1'E)-((((1,4-phenylenebis(methanylylidene)) bis (azanylyl idene))bis (naphthalene-8,1-diyl))bis(azanylylidene))bis (methanylyliden bis(2-methoxyphenol) .$

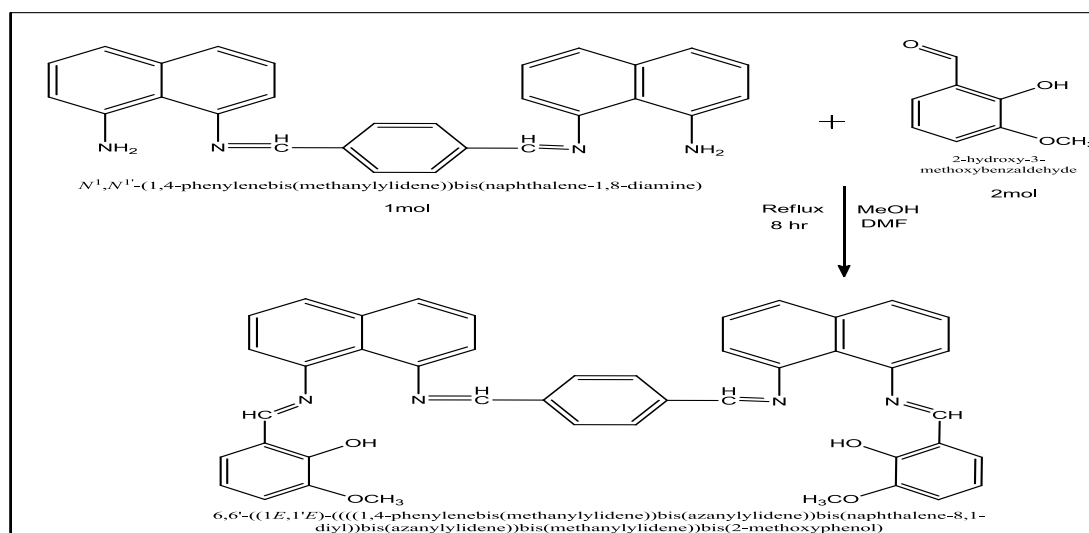
The Binuclear complexes were synthesized by direct reaction of the corresponding metal chloride($CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $SmCl_3 \cdot 6H_2O$ $CeCl_3 \cdot 6H_2O$) with the ligands. The ligands and their complexes were characterized by using Elemental Analysis (C.H.N), Infrared Spectroscopy (FT-IR), (UV-Vis), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (^1H -NMR) Mass Spectra , Magnetic sensitivity and Molar conductivity techniques were applied . The stoichiometry for ion metal and ligands of complexes have been studied in Continuous Variation method (Job method). for all complexes and with ratio (2:1). The data of these measurements be done suggest configuration geometry to this Complexes .



Synthesis of the Schiff base ligand (L_1)



Synthesis of the Schiff base ligand (L_2)



Synthesis of the Schiff base ligand (L_3)

Ministry of Higher Education &Scientific Researches

Thi - Qar University

College of Science



**Preparation and Characterization of Som Schiff Bases
Derivative from Terephthaldehyde and Their Binuclear
Complexes With Some Transition Metals and
Lanthanides**

A thesis

Submitted to

College of Science-University of Thi-Qar

As Partial Fulfillment of Requirements for the

Master Degree of Science in

Chemistry

By

Qassim Kadim suadi AL Jiashy

B.Sc.of Chemistry 2001

Supervised by

Prof. Haider A. Mahdi

1438 A.H

2017 A.D